

Innovative Beschichtungs- und Charakterisierungsmethoden für die nasschemische Herstellung von asymmetrischen Gastrennmembranen auf Basis von SiO₂

Jan Hoffmann

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Innovative Beschichtungs- und Charakterisierungsmethoden für die nasschemische Herstellung von asymmetrischen Gastrennmembranen auf Basis von SiO₂

Jan Hoffmann

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 195

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-917-1

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2013

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 195

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2013)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-917-1

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung:

Der Einsatz von Membranen in industriellen Prozessen kann zu einer Steigerung der Energieeffizienz sowie zu einer besseren Umweltverträglichkeit des Verfahrens führen. Ein Beispiel hierfür ist der Einsatz von Membranen zur CO₂-Abspaltung in fossilen Kraftwerken. Keramische Membrane zeigen ein hohes Potential, den in diesem Prozess auftretenden hohen thermischen und mechanischen Belastungen stand zu halten. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass SiO₂-basierte Membrane, die notwendigen Gastrenneigenschaften für diesen Prozess aufweisen. Nach dem aktuellen Stand der Technik konnten diese molekülgrößenabhängigen Gastrenneigenschaften an Einzelproben im Labormaßstab experimentell nachgewiesen werden, wobei eine geringe Reproduzierbarkeit der Herstellung vorliegt. Für einen potentiellen industriellen Einsatz muss der Herstellungsprozess allerdings gut reproduzierbar und auf große Flächen skalierbar sein.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden zur Steigerung der reproduzierbaren Herstellung von gradierten SiO₂-Membranen. Als Modellsystem wird ein standardisierter Membranaufbau, bestehend aus einem α -Al₂O₃-Substrat, einem γ -Al₂O₃-Zwischenschichtverbund und einem SiO₂-Funktionsschichtverbund eingeführt. Zur Beurteilung dieser Modellsysteme und der gezielten Variationen des Aufbaus (z.B. Einsatz von alternativen Substraten) wird eine Charakterisierungsroutine entwickelt, mit der es möglich ist, die einzelnen Komponenten des Aufbaus systematisch zu analysieren und so mögliche Einflussfaktoren auf die reproduzierbare Herstellung zu evaluieren. Die Charakterisierung verschiedener Probenreihen zeigt, dass vorwiegend Defekte in der Funktionsschicht zu einer Reduzierung der Reproduzierbarkeit führen. Zur gezielten Analyse dieser Defekte wird eine Methode entwickelt, die eine orts aufgelöste Charakterisierung in verschiedenen optischen Analysemethoden zulässt. Durch Anwendung dieser Methode wird gezeigt, dass sowohl Inhomogenitäten im Substrat, als auch eine Kontamination mit Fremdpartikeln zu einer Defektbildung und damit zur Erniedrigung der Reproduzierbarkeit der SiO₂-Schichten führt.

Zusätzlich wird mit dem Tintenstrahldrucken (Ink-Jet-Printing) ein neues Verfahren zur Herstellung von SiO₂-Funktionsschichten zur Gastrennung vorgestellt. Dieses Verfahren ist auf große Flächen skalierbar und bietet den Vorteil einer digitalen Steuerung. Es wird gezeigt, dass unter Verwendung eines geeigneten Parametersatzes homogene SiO₂-Funktionsschichten auf das System aus α -Al₂O₃-Substrat und γ -Al₂O₃-Zwischenschichtverbund aufgedruckt werden können. Die Wärmebehandlung dieser Schichten erfolgt durch einen Schnellheizofen, was die Dauer des Herstellungsprozesses deutlich verkürzt. Die Charakterisierung dieser Schichten zeigt, dass H₂/CO₂-Selektivitäten deutlich über 50 erreicht werden können.

Die erzielten Ergebnisse stellen einen soliden Ansatzpunkt zur zukünftigen Steigerung der reproduzierbaren Herstellung von keramischen Schichten zur Gastrennung dar. Insbesondere die Methode der orts aufgelösten Charakterisierung kann zukünftig dazu beitragen, gezielt Einflussfaktoren auf die Reproduzierbarkeit zu evaluieren. Mit dem Tintenstrahldrucken steht eine effiziente Methode zur Verfügung, die insbesondere aus industrieller Sicht große Vorteile bei der reproduzierbaren Herstellung von SiO₂-Funktionsschichten bietet.

Abstract:

Introducing membrane separations in industrial processes has the potential to increase the energy efficiency and reduce the environmental impact of their corresponding processes. One prominent example is the use of membranes for CO₂ capture in fossil fuel power plants. Ceramic membranes are promising candidates for this application due to their high resistance to significant thermal and mechanical strain. It is well studied and known that SiO₂-based membranes show the desired gas separation properties for CO₂. According to the current state of the art, these gas separation properties are based on a molecular sieving process that was demonstrated experimentally on a laboratory scale. The lab scale membranes yielded low reproducibility on a small tested area. For potential industrial use, SiO₂-based membrane production must be readily reproducible and scalable to larger areas.

The present work deals with the study of production and characterization methods to increase the reproducibility of graded SiO₂ membranes. A model system is introduced that utilizes a standardized membrane structure consisting of a α -Al₂O₃ substrate, a γ -Al₂O₃ interlayer and a SiO₂-function layer. A characterization routine is developed to evaluate this model system and specific variations of the structure (e.g. the use of alternative substrates). With that routine, it is possible to systematically analyze the individual components of the structure and obtain influencing factors on reproducibility. The characterization of different sets of samples shows that defects in the functional layer contribute largely to reduced reproducibility. A method is developed for the targeted analysis of these defects, which allows for a space-resolved characterization in various optical analysis techniques to be performed. Space-resolved characterization shows that both inhomogeneity in the substrate and contamination with foreign particles causes defects that lower the reproducibility of the resulting SiO₂ layers.

In addition, a novel process for the preparation of SiO₂ functional layers for gas separation using ink jet printing is introduced. This method is scalable to large areas and offers the advantage of a digital controller. It is shown that by using an appropriate parameter set, SiO₂-based homogeneous functional layers can be printed on a α -Al₂O₃ substrate and a γ -Al₂O₃-interlayer. The heat treatment is done by a rapid thermal heating process of the layers, which significantly shortens the duration of the manufacturing process. Characterization of these layers shows that H₂/CO₂ selectivity can be clearly achieved up to 50.

The results provide a solid starting point for future improvements on the reproducible production of ceramic layers for gas separation. In particular, the method of space-resolved characterization may lead to better evaluation of the factors that influence reproducibility. From an industrial perspective, the developed ink-jet printing model offers the advantages of efficiency, scalability, and reproducible production of SiO₂ functional layers.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abkürzungsverzeichnis	IV
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Stand der Technik.....	4
2.1. Membranen.....	4
2.1.1. Klassifizierung von Membranen	4
2.1.2. Kenngrößen und Anforderungen.....	6
2.1.3. Aufbau gradiertter Systeme.....	7
2.1.4. Polymermembrane und spezifische Anwendungen	9
2.1.5. Anorganische Membrane und spezifische Anwendungen	10
2.2. Herstellung keramischer Membrane.....	15
2.2.1. Sol-Gel-Prozess	15
2.2.1.1. Sol-Gel Synthese	15
2.2.1.2. Dotierung des Sols zur Erhöhung der hydrothermalen Stabilität	17
2.2.1.3. Sol-Gel-Beschichtungstechniken	18
2.2.1.4. Wärmebehandlung von Sol-Gel-Schichten.....	22
2.2.2. Chemische Gasphasenabscheidung.....	22
2.3. Membranspezifische Charakterisierungsmethoden	24
2.3.1. Permporosimetrie	24
2.3.2. Permeationsmessungen.....	26
2.3.3. Optische Methoden	27
2.4. Gastransport in porösen Membranen.....	29
2.4.1. Beschreibung des Gastransportes durch das Binary-Friction-Modell	33
2.5. Literaturübersicht SiO₂ basierter Membrane	37
3. Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung	43
3.1. Membranherstellung	43
3.1.1. Substrate	43
3.1.1.1. α -Al ₂ O ₃ -Substrate aus eigener Herstellung	43
3.1.1.2. Kommerzielle α -Al ₂ O ₃ -Substrate.....	44
3.1.2. Sol-Gel-Synthesen	45
3.1.2.1. AlO(OH)-Kollodialsol	45
3.1.2.2. SiO ₂ -Polymersol.....	46
3.1.3. Beschichtungsmethoden	46
3.1.3.1. Horizontales Tauchbeschichten.....	47

3.1.3.2. Tintenstrahldrucken	48
3.1.4. Wärmebehandlung der Sol-Gel-Schichten	54
3.1.4.1. γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten	55
3.1.4.2. SiO_2 -Funktionsschichten	55
3.2. Analytische Methoden.....	55
3.2.1. Sol-Charakterisierung.....	56
3.2.2. Quecksilberporosimetrie.....	57
3.2.3. Permporosimetrie	57
3.2.4. Permeationsmessungen.....	60
3.2.4.1. Dead-End Permeationsmessungen	60
3.2.4.2. Cross-Flow Messungen	62
3.2.5. Optische Charakterisierungsmethoden	64
3.2.5.1. Elektronenmikroskopie.....	64
3.2.5.2. Konfokale Lasermikroskopie.....	65
3.2.5.3. Weißlichttopographie	65
3.2.6. Anwendung des Binary-Friction-Modelles.....	65
3.3. Übersicht über die hergestellten Membranen.....	67
4. Ergebnisse und Diskussion	71
4.1. Steigerung der Effizienz der Charakterisierungsmethoden und Fehleranalyse..	71
4.2. Charakterisierung von gradierten SiO_2 -Membranen	75
4.2.1. α - Al_2O_3 -Substrate	76
4.2.1.1. Permeations- und Permporosimetriemessungen.....	78
4.2.1.2. Modellierung des Gastransportes	79
4.2.1.3. Zusammenfassung	80
4.2.2. γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten	81
4.2.2.1. Permeations- und Permporosimetriemessungen.....	82
4.2.2.2. Modellierung des Gastransportes	86
4.2.2.3. Zusammenfassung	87
4.2.3. SiO_2 -Funktionsschicht	88
4.2.3.1. Einzel- und Mischgasmessungen im Cross-Flow-Betrieb.....	90
4.2.3.2. Einzelgasmessungen im Dead-End-Betrieb	94
4.2.3.3. Zusammenfassung und Diskussion	99
4.2.4. Qualifizierung von alternativen Substraten.....	101
4.2.4.1. Charakterisierung eines alternativen α - Al_2O_3 -Substrates der Firma Pervatech	101
4.2.4.2. Charakterisierung eines alternativen α - Al_2O_3 -Substrates der Firma Atech	104
4.2.4.3. Zusammenfassung und Diskussion.....	107
4.3. Herstellung von Funktionsschichten mittels Tintenstrahldrucken	109
4.4. Ortsaufgelöste Charakterisierung von Oberflächen.	114
4.4.1. Entwicklung einer geeigneten Methode	115
4.4.2. Beurteilung der Oberfläche des α - Al_2O_3 -Substrates der Firma Atech.....	119
4.4.3. Einfluss von definierten Fehlstellen auf die Sol-Gel-Schichten.....	121

4.4.4. Untersuchung der Oberflächen von SiO ₂ -Funktionsschichten	126
4.4.5. Zusammenfassung und Diskussion	129
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	133
6. Literatur.....	137

Abkürzungsverzeichnis

ATSB	Aluminium-tri-sec-butoxid
BFM	Binary-Friction-Modell
BPr	Backpressure valve (Druckregler)
BSE	Backscattered Electrons (Rückstreuelektronen)
BTSE	1,2-bis(triethoxysily)ethane
CF	Cross-Flow-Betrieb
CVD	Chemical Vapor Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
DCCA	Drying Chemical Controlling Additive (chemische Trocknungshilfe)
DFM	Durchflussmesser
DGM	Dusty-Gas-Modell
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DOD	Drop-On-Demand
DPDES	Diphenyldiethoxysilane
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EG	Einzelgas
EtOH	Ethanol
HITK	Hermisdorfer Institut für Technische Keramik
IEK	Insitut für Energie- und Klimaforschung
IKTS	Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme
ISO	Internationale Organisation für Normung
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
MEA	Monoethanolamin
MFC	Mass Flow Controller (Massenflussregler)
MG	Mischgas
MTES	Methyltriethoxysilan

PALS	Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (Positronenlebensdauer Spektroskopie)
PM	Permeationsmessung
PPM	Permporosimetrie
PTES	Phenyltriethoxysilane
PVA	Polyvinylalkohol
QPM	Quecksilberprosometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop
RTP	Rapid Thermal Processing (Schnellheizofen)
SE	Sekundärelektronen
TEOS	Tetraethylorthosilikat

1. Einleitung und Zielsetzung

Seit Beginn des 20. Jahrhunderts sind Membranen Gegenstand zahlreicher Forschungsaktivitäten [1]. Unter einer Membran versteht man allgemein eine Trennschicht, die zwei Fraktionen von einander trennt. Durch spezielle Materialeigenschaften wird der selektive Stofftransport einer Fraktion durch die Membran ermöglicht. In vielen industriellen Prozessen kann diese Eigenschaft per se genutzt werden. Aufgrund des prognostizierten weltweit steigenden Energiebedarfs und zunehmender Rohstoffverknappung [2] ist insbesondere das Energieeinsparungspotential von Membrantechnologien gegenüber anderen Technologien von wirtschaftlich großem Interesse. Dieses Potential beruht im Wesentlichen auf dem Vorteil einer von einer Triebkraft (Druck- oder Konzentrationsgradient) erzeugten, rein physikalischen Trenneigenschaft der Membranen, ohne dass zusätzliche Energie zugeführt werden muss. Beispielsweise in der petrochemischen Industrie haben sich aus diesem Grund in den letzten Jahrzehnten Membranverfahren zunehmend etabliert [3].

Neben einer energieeffizienteren Gestaltung eines Verfahrens kann der Einsatz von Membranen zusätzlich zu einer besseren Umweltverträglichkeit eines Prozesses führen. Keramische- und Polymermembranen zeigen beispielsweise das Potential für einen Einsatz zur CO₂-Abtrennung in fossil befeuerten Kraftwerken und könnten das etablierte System der Amin-Wäsche, in dem große Mengen an toxischen Chemikalien benötigt werden, ersetzen [4].

Bei der Beurteilung, ob der Einsatz von Membranen in diesem spezifischen Prozess aus technischer und wirtschaftlicher Sicht Vorteile verspricht, stehen zum einem die Materialeigenschaften, sowie zum anderen die Trenn- und Permeationseigenschaften der Membranen im Vordergrund. Bei dem Betrieb in fossil befeuerten Kraftwerken treten Bedingungen auf, die eine sehr hohe chemische, thermische und mechanische Stabilität der eingesetzten Membran nötig machen [5]. Die aktuell häufig in anderen industriellen Anwendungen zur Gastrennung eingesetzten Polymermembranen sind in der Regel nur bis zu einer Temperatur von 100°C einsatzfähig und zeigen teilweise eine chemische Unbeständigkeit [6]. Keramische Membranen lassen hingegen eine höhere thermische, chemische und mechanische Stabilität erwarten [7] und sind daher eine vielversprechende Alternative.

Aus der Fachliteratur ist bekannt, dass gradierte mikroporöse SiO₂ basierte Membranen die notwendigen Gastrenneigenschaften für eine CO₂-Abtrennung zeigen [8]. Unter Berücksichtigung einschlägiger Literatur [9] [10] [11] [12] [13] [14] [15] [16] [17], liegen zum Teil deutliche Unterschiede bezüglich der experimentell nachgewiesenen Permeationsrate und Selektivität der hergestellten mikroporösen SiO₂-Membranen vor, wobei aussichtsreiche Ergebnisse in der Regel nur an Einzelproben im Labormaßstab erzielt wurden. Als mögliche Ursache für die derzeit nicht gegebene Reproduzierbarkeit wird von den Autoren häufig die Qualität der SiO₂ basierten Funktionsschicht angegeben. Um den Strömungswiderstand der Gastrennmembran gering zu halten, weisen diese Schichten in der Regel eine sehr geringe

Dicke auf (ca. 100 nm). Dadurch ergibt sich eine niedrige Toleranz der SiO_2 -Funktionsschicht gegenüber herstellungs- oder betriebsbedingten Defekten, die zu einer negativen Beeinflussung der Selektivität sowie zu unterschiedlichen Permeationsraten führt. Für die industrielle Umsetzung dieser SiO_2 -Gastrrennmembrane ist jedoch eine großflächige und reproduzierbare Herstellung notwendig.

Aufbauend auf dem Stand der Technik zur Herstellung von mikroporösen SiO_2 -Membranen im Labormaßstab greift die vorliegende Arbeit die Fragestellung auf, wie die Herstellung von mikroporösen SiO_2 -Membranen hinsichtlich einer zukünftigen industriellen Anwendung gezielt optimiert werden kann.

Ein wichtiger Ansatz zur Bewertung und Steigerung der Reproduzierbarkeit ist die Entwicklung von Charakterisierungsmethoden, die einen direkten Vergleich von SiO_2 -Membranen bezüglich ihrer Selektivität und Permeationsrate zulassen. Aus diesem Vergleich und einer zusätzlichen Untersuchungen der Mikrostruktur kann auf die wesentlichen Faktoren geschlossen werden, die einer reproduzierbaren Membranfertigung im Wege stehen. Jeder Schritt des Herstellungsprozesses hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Qualität der SiO_2 -Funktionsschichten. Ein bisher kaum in der Literatur beschriebener Faktor ist der Einfluss, den die Trägerstruktur (Substrat und Zwischenschichten) auf die Defektausbildung in der SiO_2 -Funktionsschicht ausübt.

Basierend auf diesem Ansatz wird im Rahmen dieser Arbeit ein über den Sol-Gel-Prozess hergestellter standardisierter gradiert Membranaufbau, bestehend aus einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat, einem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbund und einem SiO_2 -Funktionsschichtverbund als Modellsystem untersucht. Ziel der umfassenden Analyse ist es, entsprechende Charakterisierungsmethoden und Herstellungsverfahren zu qualifizieren und zu beurteilen, ob sich diese eignen, um die reproduzierbare Herstellung von mikroporösen Membranen zu steigern. Die Zielsetzung der Arbeit umfasst zwei Schwerpunkte.

Der erste Schwerpunkt ist die Etablierung einer umfassenden Charakterisierungsroutine. Zuerst werden etablierte Messmethoden (Dead-End-Permeationsmessung am IEK-1) sowie alternative Verfahren (Cross-Flow-Permeationsmessung an der University of Alberta, Kanada) bezüglich der Erfassung von Permeationsraten und Selektivitäten qualifiziert. Zusätzlich werden Methoden entwickelt, mit denen es möglich ist, den Einfluss verschiedener Komponenten des gradierten Aufbaues aufeinander auf mikrostruktureller Ebene zu untersuchen. Neben diesen experimentellen Methoden erfolgt eine detaillierte Betrachtung der theoretisch zu erwartenden Gastransportmechanismen sowie eine Modellierung des Gastransportes durch die mesoporösen Zwischenschichten. Aus diesen Betrachtungen Anhaltspunkte zu gewinnen, die zur Steigerung der Reproduzierbarkeit herangezogen werden können.

Im zweiten Schwerpunkt wird das Tintenstrahldrucken (Ink-Jet-Printing) als innovatives Herstellungsverfahren für die SiO_2 -Funktionsschichten eingeführt. Das Tintenstrahldrucken hat sich aufgrund seiner hohen Reproduzierbarkeit und des potentiell großflächigen Einsatzes bereits in anderen industriellen Anwendungen, wie zum Beispiel bei der Herstellung von Solarzellen, als Beschichtungsmethode etabliert [18]. Unter Verwendung der im ersten Schwerpunkt entwickelten Charakterisierungsroutine wird dieses Verfahren

hinsichtlich des Anwendungspotentials zur reproduzierbaren Herstellung von mikroporösen SiO₂-Funktionsschichten untersucht und beurteilt.

Für beide Schwerpunkte gilt übergeordnet, dass die Bearbeitung und Auswertung in einer Form erfolgt, die eine Übertragung auf andere gradierte keramische Systeme erlaubt.

2. Stand der Technik

2.1. Membranen

Unter einer Membran versteht man allgemein eine Trennschicht, die zwei Fraktionen voneinander trennt und durch spezielle Materialeigenschaften den Stofftransport zwischen den unterschiedlichen Fraktionen ermöglicht. Die erste dokumentierte wissenschaftliche Studie über die Stofftrennung mittels einer semipermeablen Trennschicht stammt aus dem Jahr 1748 vom französischen Geistlichen und Naturwissenschaftler Jean Antoine Nollet [19]. Er verschloss eine Weingeistflasche mit einer Tierblase und tauchte diese in ein Wasserbad. Die Blase blähte sich auf, woraus Nollet schloss, dass sich die Masse in der Flasche erhöhte und ein Stofftransport von Wasser in die Flasche stattgefunden hatte, wohingegen der Weingeist nicht durch die Blase gelangte. Die Tierblase wirkte hier als Membran mit der Eigenschaft für Wasser durchlässiger zu sein als für Weingeist. Im Verlauf der folgenden Jahrhunderte waren Membranen verschiedenster Art Gegenstand von theoretischer und experimenteller Forschung und haben Einzug in industrielle Prozesse gehalten [1].

2.1.1. Klassifizierung von Membranen

Unter der Bezeichnung „Membran“ werden aktuell eine Vielzahl verschiedenster Trennschichten zusammengefasst. Eine übergeordnete Differenzierung kann bezüglich der Herkunft (synthetisch oder biologisch), des Aggregatzustandes (fest oder flüssig), des Werkstoffes (organisch, anorganisch, metallisch oder Verbundwerkstoff), der Morphologie (porös oder nichtporös) und der Struktur (asymmetrisch oder symmetrisch) getroffen werden [20] (siehe Abbildung 1).

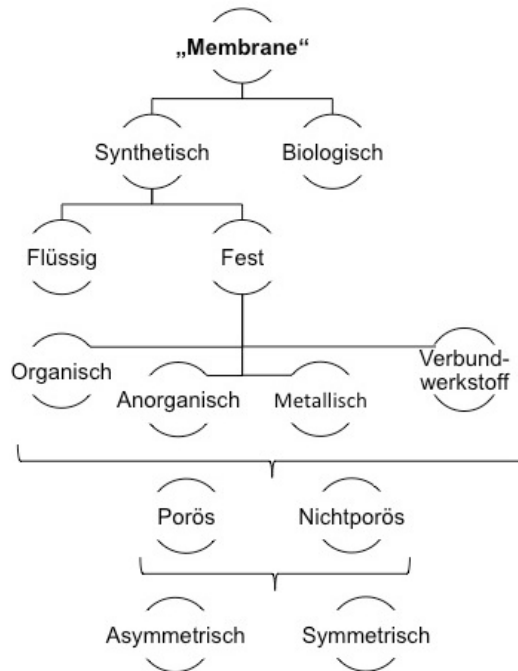


Abbildung 1: Differenzierung von Membranen bezüglich Ihrer Herkunft (biologisch oder synthetisch), des Aggregatzustandes (fest oder flüssig), des Werkstoffes (organisch, anorganisch, metallisch oder Verbundwerkstoff), der Morphologie (porös oder nichtporös) und der Struktur (asymmetrisch oder symmetrisch). (In Anlehnung an Melin [20])

Der Stofftransport, und die damit verbundenen Trenneigenschaften hängen jeweils von der zugrundeliegenden treibenden Kraft ab. In der industriellen Membrantechnik werden daher die verschiedenen Membrantypen gemäß ihrer Anwendung und den damit verbundenen Triebkräften, sowie im Falle der druckgetriebenen Prozesse zusätzlich anhand der Teilchengröße der abtrennbaren Stoffe eingeteilt. Tabelle 1 zeigt die Klassifizierung mit der nach der IUPAC [21] festgelegten Terminologie und eine Auswahl von Beispielen für die häufigsten Anwendungen.

Tabelle 1: Klassifizierung von Membranen [20] [6]

Klassifizierung	Druckgetriebene Prozesse				Konzentrations- getriebene Prozesse	Thermisch getriebene Prozesse	Elektrisch getriebene Prozesse
	Mikro- filtration	Ultra- filtration	Nano- filtration	Hyper- filtration			
Trenn- mechanismen	Trennung durch mechanischen Größenausschluss; Größe der abtrennbaren Stoffe:	Trennung durch mechanischen Größenausschluss; Größe der abtrennbaren Stoffe:	Trennung durch mechanischen Größenausschluss; Größe der abtrennbaren Stoffe:	Ausnutzung des osmotischen Druckes zweier Konzentrationen Umkehrosmose Größe der abtrennbaren Stoffe:	Ausnutzung eines Konzentrationsgradienten zwischen zwei Komponenten und einen damit verbundenen Stofftransport	Ausnutzung eines thermisch induzierten Stofftransportes	Ausnutzung eines elektrischen Feldes zur Beeinflussung des Stofftransportes
	> 0,1 µm	> 0,002 µm	< 0,002 µm	> 0,0001 µm			
Häufige Anwendungen	Kalte Sterilisation	Abtrennung von Proteinen	Trinkwasseraufbereitung	Entscheidung von Wasser	Pervaporation	Membrandestillation	Elektrodeionisation
	Entkeimung im Lebensmittelbereich	Sterilization in der Pharmazie	Gastrennung	Herstellung von ultra reinem Wasser	Dialyse	Thermoosmose	Chloralkali-Elektrolyse
	Abtrennung von kolloidalen Oxiden oder Hydroxiden	Membranreaktoren			selektive Trennung mittels flüssig Membranen		Elektrofiltration
	Trennung von Emulsionen	Membranbelebungsreaktor			Künstliche Lungen		Brennstoffzelle
	Abwasserbehandlung	Wasseraufbereitung			Gastrennung		
	Bio-technologische Anwendungen						

2.1.2. Kenngrößen und Anforderungen

Eine wichtige Kenngröße in der Membrantechnik ist die Selektivität. Sie ist ein Maß für die Fähigkeit der Trennschicht eine Komponente aus einem Stoffgemisch abzutrennen. Das ursprüngliche Stoffgemisch, das sich auf der Zufuhrseite der Membran befindet, wird als Feed (Zufuhr) bezeichnet und die resultierende abgetrennte Komponente auf der Gegenseite der Membran als Permeat (filtrierter Stoff) [21]. Als Kennzahl für die Selektivität wird der Separationsfaktor α verwendet. Im Falle eines binären Gemisches aus den Mischkomponenten m und n sowie den Stoffmengenanteilen x und y auf der Feed- bzw. Permeat-Seite setzt er sich wie folgt zusammen:

$$\alpha = \frac{y_m}{x_m} \cdot \frac{y_n}{x_n} \quad \text{bzw.} \quad \alpha = \frac{y_m}{1-y_m} \cdot \frac{1-x_n}{x_n} \quad [8] \quad (2-1)$$

Insbesondere in industriellen Anwendungen wird die Selektivität oft als ideale Selektivität angegeben. Diese sogenannte Permselectivität wird durch den Quotienten der Permeation der jeweiligen einzelnen Komponenten durch die Membran ausgedrückt:

$$\alpha = \frac{F_m}{F_n} \quad [22] \quad (2-2)$$

Die Permeation F [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$] ist der druck- und flächennormierten Fluss J [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$]. Sie ist ein Maß für den Volumendurchsatz einer Komponente von Feed-Seite zur Permeat-Seite der Membran. Bei bekannter Dicke der Trennschicht kann zusätzlich die Permeabilität [$\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$] angegeben werden.

In der technischen Anwendung müssen Membrane qualitative und quantitative Aspekte erfüllen. Eine gute Qualität ist maßgeblich gekennzeichnet durch eine hohe Selektivität gegenüber den zu trennenden Komponenten sowie einer hohen mechanischen, thermischen und/oder chemischen Stabilität im angestrebten Prozess. Neben diesen qualitativen Hauptkriterien bestimmt die Permeation das quantitative Verhalten. Sie limitiert die Ausbeute des gewünschten abgetrennten Produktes und wirkt sich direkt auf die Wirtschaftlichkeit des Membranprozesses aus.

Beide Zielgrößen sind durch intrinsische Materialeigenschaften miteinander verknüpft und lassen sich in der Regel nicht gleichzeitig maximieren. Erfolgt die Trennung durch mechanischen Größenausschluss (klassische Filterprozesse, Molekularsiebe) muss die Porengröße auf die Größe der abzutrennenden Komponente angepasst werden was zu einer Erhöhung des Strömungswiderstandes und damit zur Begrenzung der Permeation führt. Der Strömungswiderstand kann reduziert werden, indem die Schichtdicke minimiert wird. Bei dichten, ionenleitenden Membranen limitiert die Festkörperleitfähigkeit des Materials häufig die Permeationsrate [23].

Aufgrund dieses Zusammenhanges werden Membrane häufig anhand Ihrer qualitativen Vorteile ausgewählt und verfahrenstechnische Konzepte entwickelt, die mittels großer Filtrationsfläche entsprechende Durchflussraten erreichen. Entscheidend für eine großtechnische Realisierung von bestimmten Membranen sind dementsprechend die Möglichkeit einer großflächigen Herstellung sowie die Material- und Herstellungskosten pro Flächeneinheit [6].

2.1.3. Aufbau gradierter Systeme

Ein etablierter Ansatz zur Reduzierung des Strömungswiderstandes ist ein gradierter Aufbau der Membran (asymmetrischer Aufbau) [24]. Für keramische Membrane wird dieser Aufbau wie folgt umgesetzt.

Das System besteht aus mindestens drei verschiedenen porösen keramischen Strukturen mit unterschiedlichen Porengrößen.

Nach der IUPAC-Definition [21] wurden die Porengrößenbereiche wie folgt festgelegt:

Makroporös (Porengröße über 50 nm)

Mesoporös (Porengröße zwischen 2 und 50 nm)

Mikroporös (Porengrößen kleiner als 2 nm)

Bei dieser Definition ist zu beachten, dass die Namensgebung der verschiedenen Porengrößenbereiche nicht im Einklang mit der historisch gewachsenen Namensgebung der in Tabelle 1 aufgeführten druckgetriebenen Filtrationsprozesse steht. Ein Nanofiltrationsprozess erfolgt beispielsweise durch Membrane mit mikroporöser Porenstruktur, wohingegen bei einem Mikrofiltrationsprozess Membrane mit makroporöser Porenstruktur eingesetzt werden.

Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau einer asymmetrischen keramischen Membran.

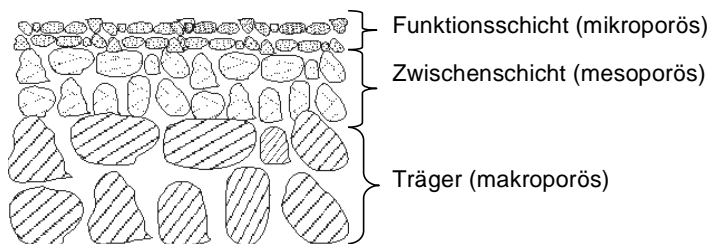


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer asymmetrischen keramischen Membran.

Der keramische makroporöse Träger (auch als Substrat bezeichnet) mit einer Dicke von wenigen Millimetern verleiht dem gesamten System die notwendige mechanische Stabilität. Nach dem aktuellen Stand der Technik werden zumeist mittels Extrusion hergestellte tubulare Träger oder mittels Foliengießen bzw. Vakuumschlickerguß hergestellte planare Träger eingesetzt. Als Rohstoffe werden häufig α - Al_2O_3 -, TiO_2 - oder ZrO_2 -Pulver verwendet, da diese Materialien eine zusätzliche hohe chemische Stabilität aufweisen [8] [22]. Durch die Wahl einer engen Partikelgrößenverteilung des Pulvers und geeigneter Sinterbedingungen kann auch ohne Einsatz von temporären Platzhaltern, eine offene Porosität von 30-45% erreicht werden. Der minimale Durchmesser von kommerziell erhältlichen keramischen Pulvern liegt bei 100 – 150 nm, woraus sich Porengrößen im Bereich zwischen 30 nm und 100 nm ergeben [6]. Eine Alternative zu makroporösen keramischen Trägern sind metallische Träger, die bezüglich der Bruchzähigkeit und der Anwendbarkeit fägetechnischer Verfahren wie Schweißen und Löten Vorteile bieten [25].

Zur Herstellung der mikroporösen Funktionsschicht werden deutlich kleinere Partikel (3-20 nm im Durchmesser) eingesetzt. Die Herstellung erfolgt zumeist über einen Sol-Gel-Prozess. Die Partikel werden nicht in ein trockenes Pulver überführt, sondern direkt nach der Synthese im Lösungsmittel, als kolloidale Suspension (Sol) auf die Oberflächen aufgetragen. Oft eingesetzte Materialien sind Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 und SiO_2 . Zur Erhöhung der thermischen

und/oder chemischen Stabilität können die Oxide zusätzlich dotiert werden [8]. Für eine defektfreie Funktionsschicht ist die Beschaffenheit des Untergrundes von zentraler Bedeutung. Zum einem muss die Porengröße in einer Größenordnung liegen, die eine Infiltration der Nanopartikel in die Poren verhindert, und zum anderem muss die Oberfläche möglichst homogen und frei von Fehlstellen sein. Diese Anforderungen werden von den makroporösen Trägern in der Regel nicht erfüllt, so dass zusätzliche mesoporöse Zwischenschichten zur Überbrückung der Größenordnung und Homogenisierung der Oberfläche nötig sind. Um den Strömungswiderstand möglichst gering zu halten werden Zwischenschichten mit einer Dicke von 0,5 – 10 µm aufgetragen. Die Herstellung erfolgt je nach angestrebter Porengröße über eine Pulversuspensions-Beschichtung oder Beschichtung nach dem Sol-Gel-Verfahren, häufig eingesetzte Materialien sind Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 oder CeO_2 [8].

2.1.4. Polymermembrane und spezifische Anwendungen

In industriellen Prozessen stellen derzeit feste synthetische Membrane auf Polymerbasis den Hauptanteil dar [6]. Dieser Typ von Membran wurde 1916 von Prof. Richard Zsigmondy und Wilhelm Bachmann entwickelt [26]. Durch die gezielte Weiterentwicklung in den letzten Jahrzehnten, können nach heutigem Stand der Technik Eigenschaften gezielt eingestellt werden, mit denen eine Trennung entweder durch mechanischen Größenausschluss oder durch adsorptive Mechanismen erfolgt.

Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über die gängigsten Polymere, die Struktur, die Herstellung und Morphologie von polymerbasierten Membranen.

Tabelle 2: Übersicht über die am häufigsten verwendeten Polymere, die Struktur, die Herstellung und Morphologie von organischen Membranen auf Polymerbasis [6].

Material	Struktur	Herstellung	Morphologie
Polysulfone/Polyethersulfone Cellulose Cellulosederivate Polyvinylidenfluorid Polyamide Polyacrylnitril	Symmetrisch (ungraderter Aufbau)	Recken von Folien Kernspur-Verfahren Sintern Phaseninversion	Porös
		Extrusion Gießen aus Lösung	dicht
	Asymmetrisch (graderter Aufbau)	Phaseninversion	porös
		Gießen aus Lösungen Phasengrenzflächen-Kondensation Plasma-Polymerisation Sol-Gel Verfahren	dicht

Membrane auf Polymerbasis werden in der Regel in Form von Hohlfäden oder Flachmembranen hergestellt und als planare Filterschichten oder als gewickelte tubulare

Filtermodule eingesetzt. Die Herstellungsverfahren sind optimiert und können im großen industriellen Maßstab eingesetzt werden [3]. Ein weiterer Grund für die weite kommerzielle Verbreitung ist die vergleichsweise kostengünstige, gut automatisierbare und energieeffiziente Herstellung des Materials. Hohe wirtschaftlicher Umsätze mit Polymermembranen werden im Bereich der Medizin erzielt [27]. Hier finden die Polymermembrane beispielsweise ihren Einsatz in Dialysatoren, die zur Behandlung von Patienten mit chronischem Nierenversagen eingesetzt werden [28]. Einen anderen großen wirtschaftlichen Absatzmarkt stellt die Lebensmittelindustrie dar. Hier werden Polymermembrane unter anderem zur kalten Sterilisation von Getränken wie Wein [29], Bier [30] oder Fruchtsaft [31] verwendet. Im Bereich der Energie- und Umwelttechnik werden Polymermembrane zunehmend zur Gas- und Abwassereinigung eingesetzt [32] [33].

Negative Aspekte von polymerbasierten Membranen sind die begrenzte thermische und mechanische Stabilität sowie eine Verkürzung der Lebenszeit aufgrund chemischer Unbeständigkeit. Die maximale Betriebstemperatur liegt bei ca. 100°C. Bei höheren Temperaturen setzt häufig eine Degradation der Polymerstruktur der Membran auf, was zu einer Änderung der Mikrostruktur führt [34]. Diese Änderung hat zumeist zur Folge, dass ein Funktionsverlust eintritt bzw. die mechanische Festigkeit der Membran abnimmt. Zusätzlich können mechanische Defekte insbesondere bei der prozessinternen Reinigung (z.B. Rückspülung) und dem Einsatz bei hohem Druck auftreten. Manche organischen Membranwerkstoffe können mit Oxidationsmitteln reagieren, was zu einer unerwünschten Quellung des Materials und damit zu einem Versagen der Membran führt [20].

2.1.5. Anorganische Membrane und spezifische Anwendungen

Bei einem Einsatz über 100°C und unter hoher mechanischer Belastung oder einer erforderlichen hohen chemischen Beständigkeit stellen Membrane auf anorganischer Basis eine vielversprechende Alternative zu polymerbasierten Membranen dar. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht über unterschiedliche Typen und Materialien von anorganischen Membranen.

Tabelle 3: Übersicht über unterschiedliche anorganische Membrantypen, deren Werkstoff und Ihre Architektur [8].

Typ	Werkstoff/Prozess	Architektur
Einzelschicht (symmetrisch)	<ul style="list-style-type: none"> • Dichte Oxide oder Metall • Poröses Glas oder Kohlenstoff • Poröses Aluminiumoxid • Anodische Oxidation von Al 	Tubular/planar Holfasergeometrie Dünne Folien
Einzelschicht (asymmetrisch)	<ul style="list-style-type: none"> • Poröses Aluminiumoxid 	Tubular/planar
Geträgerte Mehrschichtsysteme (asymmetrisch)	<ul style="list-style-type: none"> • Dichte Oxide oder Metall • Poröse keramische Membrane: Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid, Titandioxid, Kohlenstoff, Silizumdioxid • Verbundwerkstoff aus Keramiken-Metall 	Schicht auf tubularen oder planaren Trägern Mehrschichtsysteme auf porösen tubularen oder planaren Trägern, Monolithe
Modifizierte Strukturen	<ul style="list-style-type: none"> • Keramik • Keramik-Organische Werkstoffe 	Gefüllte Poren (teilweise) Beschichtung der Porenwände

Eine frühe großtechnische Anwendung war in den 40er Jahren der Einsatz keramischer Membranen zur Trennung von Uran-Isotopen über Knudsen-Diffusion [20]. Aufgrund der militärischen Relevanz und der damit verbundenen untergeordneten Rolle von finanziellen Aspekten, kann diese Anwendung nur schwer als Vergleich für eine heutzutage mögliche industrielle Nutzung herangezogen werden. Ab Mitte der 80er Jahre wurden keramische Membrane auch in nichtnuklearen Anwendungen eingesetzt. Insbesondere in Frankreich, Deutschland und den Niederlanden wurden zahlreiche kleine und mittelständische Unternehmen gegründet, die derzeit ein Jahresvolumen von jeweils ca. 3000-6000 m² keramischer Membranfläche herstellen [6]. Hauptsächlich finden diese Membrane ihren Absatzmarkt in der Mikrofiltration und Ultrafiltration insbesondere für die Abwasserreinigung [20]. Aktuell stehen mikroporöse Membrane zur Anwendung in Nanofiltrationsprozessen im Fokus der Forschung und des industriellen Interesses. Die selektiven Eigenschaften dieser Membrane basieren entweder auf adsorptiven Mechanismen zwischen Membranwerkstoff und einer Komponente oder durch definierte Porengrößen, die kleiner sind als Moleküle der einen Komponente aber dennoch in einer Größenordnung liegen, die es der anderen Komponente erlaubt hindurch zu diffundieren (Molekularsieb). Diese Mechanismen werden im Kapitel 2.4 detailliert beschrieben.

Drei Beispiele für Anwendungen in denen mikroporöse keramische Membrane aufgrund Ihrer Eigenschaften industriell vorteilhaft eingesetzt werden können sind Membranreaktoren, Pervaporationanwendungen und zur Gastrennung in Kraftwerksprozessen.

Membranreaktoren:

Ein Membranreaktor ist nach IUPAC [21] als Anlage zur gleichzeitigen Durchführung einer chemischen Reaktion und eines membranbasierten Trennprozesses im selben Gehäuse definiert. In der Literatur werden zusätzlich Prozesse unter diesem Namen beschrieben, bei denen aus Gründen der Verfahrenstechnik der Trennprozess außerhalb des Reaktionsgefäßes stattfindet. Übergreifend wurde definiert, dass in Membranreaktoren integral gekoppelte Prozesse bestehend aus einer chemischen Reaktion und einem Membranverfahren ablaufen, wodurch sich vorteilhafte Synergien ergeben [35]. Vorteile entstehen dabei durch verschiedene Verfahrens-strategien.

Durch einen Membran basierten Trennprozess können auf der Produkt- oder Eduktseite kontinuierlich spezifische Stoffe (z.B. Wasserstoff) zu- bzw. abgeführt werden. Im Falle einer gleichgewichtslimitierten Reaktion (z.B. Wassergas-Shift-Reaktion), führt dies aufgrund eines ständigen Ungleichgewichts zu einer Ausbeuteerhöhung. Eine andere Strategie ist die Ausnutzung der Membran, um auf ihr gezielt katalytisch wirkende Stoffe zu immobilisieren. Aufgrund der porösen Struktur steht eine große Oberfläche zur Verfügung, auf der hohe Mengen von Katalysatoren aufgebracht werden können und damit die Ausbeute der Reaktion erhöht wird. Bei geeigneter Wahl des Membranwerkstoffes wirkt bereits dieser katalytisch auf die gewünschte Reaktion, was analog zum vorher beschriebenen Fall eine Effizienzsteigerung bedeutet.

In diesem sehr breiten Feld der Membranreaktoren ist der Bedarf nach temperaturstabilen Membranen sehr hoch, da viele Reaktionen bei Temperaturen über 100°C stattfinden bzw. energetisch günstiger ablaufen [36]. Neben der Entwicklung von geeigneten Membranen steht aktuell auch die Entwicklung von Membranmodulen für diese Anwendung im Fokus der Forschung [37] .

Pervaporation:

Die Pervaporation ist ein technisches Membranverfahren, das als treibende Kraft den Gradienten des chemischen Potentials (Konzentrationsunterschied) zwischen den beiden Membranseiten (Feed-Seite und Permeat-Seite) ausnutzt. Im Unterschied zu anderen Membranverfahren liegt das zu filtrierende Medium auf der Feed-Seite in der Flüssigphase und das abgespaltete Produkt auf der Permeat-Seite in der Gasphase vor. Um den notwendigen Konzentrationsunterschied zwischen den Seiten zu erzeugen, muss die Membran Eigenschaften aufweisen, die die bevorzugte Diffusion einer Komponente des Flüssigkeitsgemisches durch die Poren ermöglicht. Nach der Diffusion durch die Membran verdampft die Komponente auf der Permeatseite aufgrund der dort vorherrschenden

Bedingungen [38]. Um den so entstandenen Konzentrationsunterschied dieser Komponente zwischen beiden Seiten aufrecht zu erhalten, wird das Permeat (Dampfphase) kontinuierlich abgeführt. Am häufigsten werden auf der Permeat-Seite Vakuumverfahren eingesetzt. Alternativen sind Gegenstromverfahren die das Permeat mittels einem inerten Spülgases (sogenanntes Sweepgas) abtransportieren. Im Gegensatz zu druckgetriebenen Prozessen werden diese Verfahren unter einem geringen Differenzdruck (< 1 bar) betrieben, der den potentiell höheren Dampfdruck des Permeats gegenüber dem Partialdruck des Feeds ausgleicht [20].

Gastrennung in Kraftwerksprozessen

Nach der vorherrschenden wissenschaftlichen Meinung trägt von fossilen Kraftwerken emittiertes CO_2 deutlich zu der globalen Erderwärmung und den damit verbundenen negativen ökologischen und ökonomischen Folgen bei [2]. Daher ist es notwendig, die CO_2 -Emissionen zu reduzieren.

Um dieses Ziel zu erreichen müssen Abtrennverfahren in den Kraftwerksprozess integriert werden, die im ausreichenden Maße CO_2 aus dem Rauch- bzw. Synthesegas abtrennen. Die Lagerung bzw. Weiternutzung des abgetrennten CO_2 steht aktuell in der kritischen öffentlichen Diskussion, da momentan insbesondere in Deutschland keine geeigneten Lagerstätten zur Verfügung stehen [39] [40].

Grundsätzlich können in Kraftwerksprozessen drei unterschiedliche Verfahrensvarianten zur Abtrennung von CO_2 eingesetzt werden: Die Brenngasdekarbonisierung (engl. „Pre-Combustion“), die Rauchgasdekarbonisierung (engl. „Post-Combustion“) und die Verbrennung mit Sauerstoff (engl. „Oxyfuel-Combustion“) [41]. Abbildung 3 zeigt die Prinzipskizzen dieser drei Varianten.

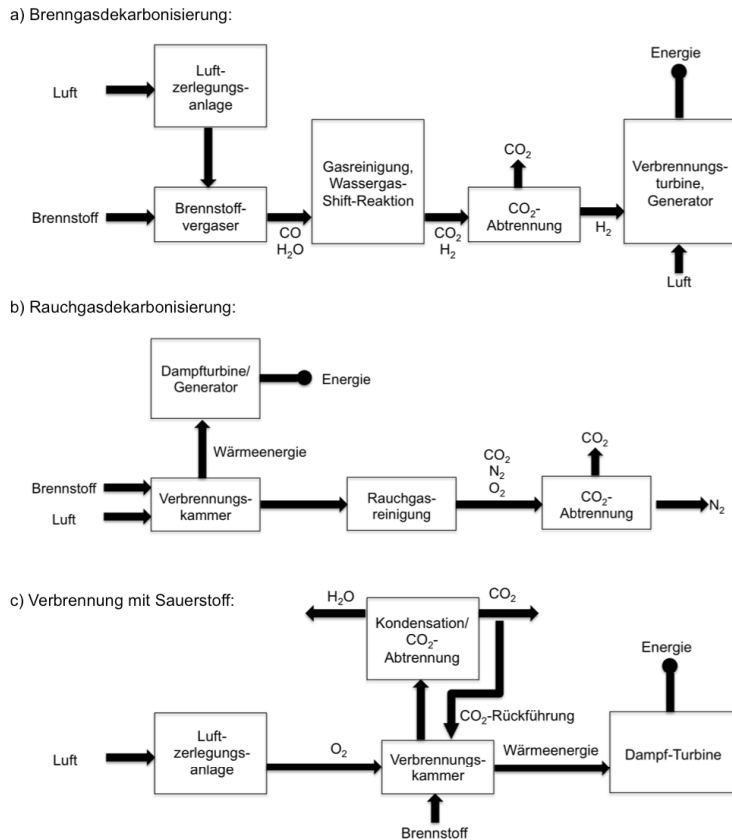


Abbildung 3: Prinzipskizzen möglicher Verfahrensvarianten zur CO₂ Abtrennung in Kraftwerken:

a) Brenngasdekarbonisierung; b) Rauchgasdekarbonisierung; c) Verbrennung mit Sauerstoff.

Je nach Variante treten im Kraftwerksprozess unterschiedliche Gasmischungen auf, was die Trennaufgabe und die vorliegenden Triebkräfte für die Gastrennung unmittelbar beeinflusst. Das nach der Verbrennung entstandene Rauchgas eines Kohlekraftwerkes weist ca. 10-14 Vol.-% CO₂ und das von Gaskraftwerken 3-8 Vol.-% CO₂ auf [42]. In der Rauchgasdekarbonisierung müssen diese Anteile CO₂ von den anderen Bestandteilen (hauptsächlich N₂) abgetrennt werden. In der Brenngasdekarbonisierung liegt ein Gasmisch aus H₂ und 15-40 Vol.-% CO₂ vor

Bei der Verbrennung mit Sauerstoff wird der zur Verbrennung notwendige Sauerstoff aus einer Luftzerlegungseinheit gewonnen, in der die Luft entsprechend in die Gasanteile aufgetrennt wird [43].

Insbesondere die Abtrennung von CO₂ in der Brenngas- und Rauchgasdekarbonisierung wurden in den letzten Jahrzehnten intensiv erforscht [5].

Ein Ansatz ist ein chemisches Lösungsmittelverfahren. Dieses Verfahren basiert auf einem

druck- und temperaturabhängigen Adsorptions-/Desorptionsverfahren. CO_2 wird entsprechend chemisch an einem CO_2 affinen Stoff gebunden und kann in einem zweiten Prozessschritt durch Änderung der Randbedingungen wieder von dem entsprechenden Stoff freigesetzt werden. Diese Technologie wird bereits in Versuchskraftwerken hinsichtlich der industriellen Umsetzbarkeit geprüft [44]. Nachteile sind der hohe Energieaufwand und die damit verbundene Senkung des Wirkungsgrades, sowie der Einsatz von großen Mengen an toxischen Materialien, wie zum Beispiel Monoethanolamin (MEA), das aus umweltverträglichen Gründen nur schwer aufzubereiten ist.

Als vielversprechende Alternative werden Membrantrennverfahren diskutiert. Sowohl die Trennung von H_2/CO_2 als auch die Trennung von CO_2/N_2 sind im Labormaßstab und in ersten kleinen Feldanlagen im Kraftwerk mit Membranen möglich [45]. Aufgrund der teilweise hohen mechanischen und chemischen Belastungen sowie im Fall der Brenngasdekarbonisierung hohen Betriebstemperatur sind keramische Membrane vermehrt im Fokus des Interesses [46].

2.2. Herstellung keramischer Membrane

Wie bereits im Kapitel 2.1.3 erläutert ist für keramische Membranen ein asymmetrischer Aufbau von Vorteil, um den Strömungswiderstand gering zu halten. Die unterschiedlichen Schichten des gradierten Aufbaues werden bevorzugt durch nasschemische Methoden hergestellt, wobei zur Herstellung der Funktionsschichten häufig ein Sol-Gel-Prozess eingesetzt wird. Von der Beschichtung des keramischen Schichtsystems hängt die Qualität und Reproduzierbarkeit aller Schichtkomponenten der Membran maßgeblich ab. Durch die Auswahl entsprechender Beschichtungsverfahren können Defekte vermieden und die Schichtdicke variiert werden. Für die angestrebte industrielle Anwendung sind hier Verfahren notwendig, die auch im großtechnischen Maßstab durchführbar sind. Durch eine abschließende Wärmebehandlung wird verbleibende Organik ausgebrannt, und die Schicht erhält durch entsprechende Kalzinierung bzw. Sinterung die für die Anwendung notwendige mechanische Stabilität und Porenstruktur [8].

Eine Alternative zu diesem weit verbreiteten nasschemischen Verfahren ist die chemische Gasphasenabscheidung (englisch chemical vapour deposition, CVD). Hier wird über eine chemische Reaktion durch Kontakt mit dem Träger aus einem gasförmigen Prekursor eine Feststoffkomponente abgeschieden [47].

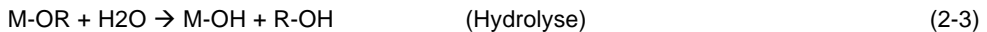
2.2.1. Sol-Gel-Prozess

2.2.1.1. Sol-Gel Synthese

Die Bezeichnung „Sol-Gel“ beschreibt einen Prozess, bei dem sich ein flüssiges Sol durch kontrollierte Abgabe von Wasser (Kondensation) in ein höher viskoses Medium bezeichnet

als Gel umwandelt. Sole sind eine Untergruppe der kolloidalen Suspensionen. Die enthaltenen Teilchen liegen in einer so geringen Größenordnung vor (1-1000 nm), dass Gravitationskräfte vernachlässigt werden können und die Teilchen dispergiert bleiben. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen werden durch Van-der-Waals-Kräfte und Oberflächenladungen bestimmt [48] [49] [8]. Um eine Agglomeration der Partikel aufgrund dieser Kräfte zu vermeiden, wird das Sol häufig durch Zugabe geeigneter Substanzen (z.B. Säuren) stabilisiert.

Die eigentliche Sol-Synthese der Teilchen basiert auf einer Reaktion eines (halb-) metallischen Prekursors. Als Prekursor werden metallische Salze oder metallisch-organische Verbindungen (z.B. Alkoxide: $M(OR)_n$ mit M: Metallion, n: Wertigkeit des Metallions und $R:C_mH_{2m+1}$) eingesetzt. Aufgrund der besseren Prozesskontrolle sind metall-organische-Prekursoren in der Regel bevorzugt. Beispiele hierfür sind Tetraethylorthosilikat (TEOS: $Si(OC_2H_5)_4$ oder Aluminium-tri-sec-Butoxid ($Al(OC_4H_9)_3$). Während der Reaktion werden je nach Prozessführung partikel- oder polymerartige Komplexe gebildet, daher wird sie als anorganische Polymerisation bezeichnet. Sie verläuft in zwei Teilschritten bestehend aus der Hydrolyse von Monomeren und der Kondensation von Monomeren bzw. Oligomeren. Während der Hydrolyse eines Alkoxids werden in Abhängigkeit von der Wassermenge und ggf. eines Katalysators alle oder nur Teile der Alkoxy-Gruppen (OR-Gruppen) durch Hydroxyl-Gruppen (OH-Gruppen) ersetzt (Formel 2-3). Die Kondensation erfolgt durch Ausbildung von Sauerstoffbrücken (sog. Oxalation) (Formel 2-4).



Die Reaktionsschritte laufen nicht immer getrennt voneinander ab, da sich teilhydrolysierte Moleküle bereits in einer Kondensationsreaktion verbinden können, was den Austauschprozess während der Hydrolyse zu einem sehr komplexen Prozess macht und die exakte Steuerung erschwert.

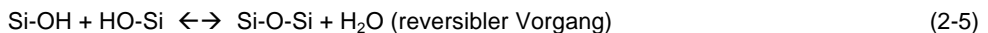
Durch gezielte Einstellung der Reaktionsbedingungen und in Abhängigkeit der Anteile an Prekursoren, Katalysatoren und Wassermenge bilden sich dichte Partikel (Kolloidalroute) oder polymerartige Cluster/Polymerisate (Polymerroute) im Sol aus. Die jeweilige Route bestimmt die mikrostrukturellen Eigenschaften der hergestellten Sol-Gel-Schicht [8] [49] [50]. Durch einen überstöchiometrischen Wasseranteil bei der Kolloidalroute hydrolysieren die Alkoxide des Prekursors vollständig und kondensieren infolgedessen zu dreidimensionalen Partikeln. Diese Partikelcluster besitzen im Kern eine kompakte und dichte Struktur. Verbleibende OH-Gruppen mit gleicher Ladung am Rand verhindern die Bildung von

Agglomeraten [8]. Aus dieser Route resultieren Partikel in der Größenordnung von 10 - 200 nm, die bevorzugt zur Herstellung von mesoporösen Schichten verwendet werden. Übliche Schichtdicken liegen im Bereich von ca. 1 µm bis zu 10 µm [8].

Für die Herstellung von mikroporösen Schichten wird das Sol nach der Polymerroute synthetisiert. Die Alkoxid-Prekursoren befinden sich in einer organischen (nicht wässrigen) Lösung. Durch die Zugabe einer unterstöchiometrischen Menge an Wasser wird die vollständige Hydrolyse unterbunden und die Kondensation erfolgt nur partiell. Diese Bedingungen führen zu nanoskalierten, kurz verästelten Teilchen mit einer polymerartigen Struktur [8] [49]. Mit diesen Solen können Schichtdicken von bis zu 200 nm erzeugt werden [49].

2.2.1.2. Dotierung des Sols zur Erhöhung der hydrothermalen Stabilität

SiO₂-Membranschichten weisen in der Regel eine geringe hydrothermale Stabilität auf, die zu einer raschen Degradation der Membraneigenschaften führt [51]. Insbesondere in Anwendungen mit wasserhaltigen Umgebungsbedingungen und höheren Temperaturen ist eine Abnahme der Permeation zu beobachten, die auf den Verschluss der Porenkanäle in der SiO₂-Membran, zurückgeführt werden kann [52]. Dieser Mechanismus wird einer fortschreitende Hydrolyse der Siloxan-Bindungen (R₂SiO) unter Bildung von Silanol-Gruppen (Si-OH) zugeschrieben, auf die Feuchtigkeit und eine hohe Temperatur katalytisch wirkt [53]. Die dabei entstehenden Silanol-Gruppen sind mobil und führen durch erneute Bildung von Siloxan-Gruppen zu einer Verdichtung der Struktur. Die Bildung der Siloxan-Gruppen kann nach folgender Reaktionsgleichung dargestellt werden:



Zur Erhöhung der hydrothermalen Stabilität von SiO₂-Membranen werden nach dem aktuellen Stand der Technik zwei Ansätze verfolgt. Der erste verfolgt das Ziel, die Hydrophobizität der SiO₂-Membran zu erhöhen. Eine Möglichkeit hierfür ist der Austausch der OH-Gruppen an den Porenwänden mithilfe von Methyl-Gruppen (CH₃) die in Form von speziellen Prekursoren wie z.B. Methyltriethoxysilane (MTES) während der Synthese verwendet werden [54]. Dadurch wird die Wasseradsorption an der Membranoberfläche reduziert, was die dort fortschreitende Hydrolyse minimiert und so zu einer Erhöhung der hydrothermalen Stabilität führt [52]. Durch das einbringen von organischen Stoffen ist allerdings der Einsatz dieser Membranen auf Anwendungen mit niedriger Temperatur und in nichtoxidierender Umgebung begrenzt [52].

Ein weiterer Ansatz zur Erhöhung der hydrothermalen Stabilität von SiO₂-Membranen, ist die

Dotierung des nach der Polymerroute hergestellten SiO_2 -Sols. Es werden (übergangs)metallische Elemente bzw. deren Oxidform wie NiO , Co_3O_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 etc. während der Synthese hinzugegeben (Vergleiche Tabelle 8). Diese Elemente weisen eine deutlich höhere hydrothermale Stabilität als SiO_2 auf und können daher, eingebaut in die SiO_2 -Schicht, der Degradation der Membran entgegenwirken [51].

In der Literaturstudie zu SiO_2 -Membranen (Kapitel 2.5) wird anhand von Literaturbeispielen gezeigt, welchen Einfluss Dotierungen von SiO_2 auf die Stabilität und Eigenschaften von Membranen haben.

2.2.1.3. Sol-Gel-Beschichtungstechniken

Nach dem aktuellen Stand der Technik kann eine Vielzahl von Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen mit einem flüssigen Medium eingesetzt werden. Die Auswahl eines geeigneten Verfahrens hängt von den Eigenschaften der Flüssigkeit bzw. Suspension (Viskosität, Oberflächenspannung, chemische Eigenschaften, Partikelgröße etc.), von der angestrebten Schichtdicke und der Oberflächenbeschaffenheit des Trägers ab [55]. Für die Herstellung von porösen keramischen Schichten über den Sol-Gel-Prozess haben sich das Schleuderbeschichten und das Tauchbeschichten als Methoden etabliert [8]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmals auch ein Tintenstrahldrucker zur Deposition von Solen eingesetzt. Das Grundprinzip dieser Beschichtungsmethoden wird im Folgenden erläutert.

Schleuderbeschichtung (spin coating)

Abbildung 4 zeigt die wesentlichen Prozessschritte der Schleuderbeschichtung. Bei der Schleuderbeschichtung wird der Träger auf einem Drehteller fixiert.

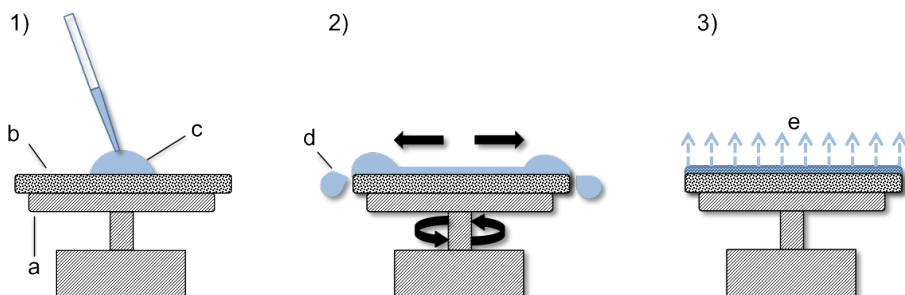


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Schleuderbeschichtungsverfahrens:

- 1) Aufbringen einer definierten Sol-Menge (c) auf den an einem Rotationsteller (a) befestigten Träger (b);
- 2) Rotation des Trägers führt zur homogenen Verteilung des Sols auf der Oberfläche und zur Entfernung von überschüssigen Sol (d);
- 3) Die Rotation wird gestoppt, der Trocknungsprozess setzt ein (e). Die Probe kann für die weitere Verarbeitung entnommen werden.

In die Mitte wird eine definierte Menge Sol aufgebracht und anschließend der Drehteller in Rotation versetzt. Die Rotationsgeschwindigkeiten liegen je nach Anwendung im Bereich von 500-4000 rpm [56]. Durch die Drehbewegung verteilt sich das Sol gleichmäßig auf der Oberfläche. Überschüssiges Sol wird über den Rand des Trägers hinaus geschleudert, so dass ein dünner homogener Film auf der Oberfläche verbleibt. Abschließend wird die Rotation gestoppt und der beschichtete Träger kann entnommen und weiter prozessiert werden. Prozessparameter von denen die resultierende Schichtdicke abhängt sind die Rotationsgeschwindigkeit und die Beschleunigung des Drehtellers sowie die Eigenschaften des Sols und des Trägers. Mit diesem Verfahren werden üblicherweise Schichtdicken von ca. 20 nm -100 µm erzeugt [55].

Tauchbeschichtung (dip coating)

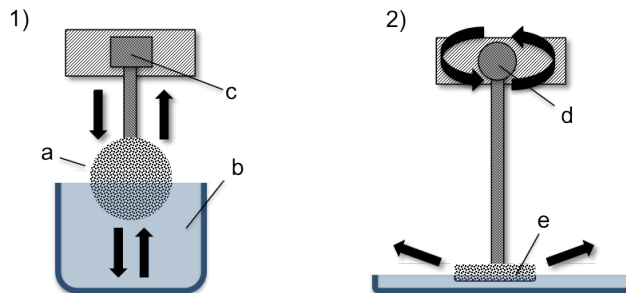


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Tauchbeschichtung: 1) Vertikale Tauchbeschichtung, der Träger (a) wird in vertikaler Richtung mittels einem Linear-Motor (c) in das Sol (b) getaucht und zurückgezogen; 2) Horizontale Tauchbeschichtung, der Träger wird in horizontaler Richtung mittels einem Rotationsarms (d) gezogen. Nur die Unterseite hat Kontakt mit dem Sol (e).

Abbildung 5 fasst die wesentlichen Prozessschritte der Tauchbeschichtung zusammen. Die Tauchbeschichtung kann in vertikaler oder horizontaler Richtung durchgeführt werden. In vertikaler Richtung wird der Träger vollständig in das Medium eingetaucht und herausgezogen. Die gesamte Oberfläche des Trägers wird beschichtet. Im Fall von gradiert aufgebauten planaren Membranen soll in der Regel nur eine Oberfläche des Trägers beschichtet werden, was eine Maskierung der Rückseite für dieses Verfahren notwendig macht. Als Alternative bietet sich in diesem Fall die Tauchbeschichtung in horizontaler Richtung an. Über einen Rotationsarm wird der Träger horizontal durch ein flaches, mit Sol gefülltes Behältnis gezogen, so dass nur eine Seite des Trägers in Kontakt mit dem Sol steht und ausschließlich auf dieser Oberfläche eine Beschichtung erfolgt.

Die Mechanismen der Schichtabscheidung beruhen in beiden Fällen auf Adhäsions- und Kapillarkräften. Durch die Adhäsion des Sols bildet sich beim Herausziehen des Trägers ein dünner feuchter Film aus, der nach Einsetzen der Trocknungsprozesse geliert und eine

Schicht ausbildet. Die Schichtdicke ist abhängig von der Ziehgeschwindigkeit und der Viskosität des Sols. Die zu erwartende Schichtdicke basierend auf der Adhäsion kann nach Landau und Levich [57] unter der Annahme eines newtonischen Verhaltens des Sol und konstanter Ziehgeschwindigkeit durch folgende Gleichung (Formel 2-6) abgeschätzt werden:

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{3}} \cdot (\rho \cdot g)^{\frac{1}{2}}} \quad (2-6)$$

h: Schichtdicke [m]

η : dynamische Viskosität der Beschichtungsflüssigkeit [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

U: Ziehgeschwindigkeit [m/s]

γ_{LV} : Oberflächenspannung des Sols [N/m]

ρ : Soldichte [kg/m^3]

g: Gravitationsbeschleunigung [m/s^2]

Aus der Abhängigkeit $h \sim U^{2/3}$ folgt eine höhere Schichtdicke bei steigender Ziehgeschwindigkeit. Die Kontaktzeit zwischen Sol und Träger hat keinen Einfluss auf diesen auf Adhäsion basierenden Mechanismus. Ein zweiter Mechanismus der Schichtbildung beruht auf Kapillaraktiven Oberflächen des porösen Trägers. Wird der trockene Träger in Kontakt mit dem Sol gebracht, gehen von den Poren Kapillarkräfte aus, die das Sol an die Oberfläche heran saugen. Die Partikelgröße des Sols wird in der Regel so gewählt, dass sie größer ist als der vorhandene Porendurchmesser der Trägerstruktur. Auf diese Weise wird eine vollständige Infiltration des Trägers mit dem Sol verhindert und im Idealfall bildet sich eine gleichmäßige Schicht aus Sol-Partikeln auf der Substratoberfläche aus. Entsprechend der Kontaktzeit zwischen Träger und Sol ergibt sich eine höhere oder geringere Schichtdicke. Der Zusammenhang zwischen resultierender Schichtdicke und gewählter Tauchzeit kann im Fall einer Tauchbeschichtung wie folgt ausgedrückt werden [58] [59]:

$$h = \frac{2 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \beta}{\eta} \cdot C \cdot t^{\frac{1}{2}} + L_a \quad (2-7)$$

h: Schichtdicke [m]

η : dynamische Viskosität der Beschichtungsflüssigkeit [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

β : Kontaktwinkel zwischen Sol und Substratoberfläche [$^\circ$]

γ_{LV} : Oberflächenspannung des Sols [N/m]

C: Konstante

t: Tauchzeit [s]

L_a : Dicke der Adhäsionsschicht

Mittels Tauchbeschichtung können Schichtdicken von ca. 10 nm – 100 μm erzeugt werden [8]. Nachteile dieser Beschichtungsvariante sind der direkte Kontakt des Trägers mit dem Sol und die Notwendigkeit das Solgefäß während des Tauchvorganges unabgedeckt zu lassen. Beides erhöht die Wahrscheinlichkeit der Kontamination des Sols mit Fremdpartikeln wie zum Beispiel Staub, was zu Defekten in der Schicht führen kann [8]. Zusätzlich können sich

durch den Tauchvorgang Luftblasen im Sol ausbilden die sich beim Herausziehen auf der Oberfläche absetzen und dadurch ebenfalls Fehlstellen bilden.

Tintenstrahldrucken:

Ein alternatives Beschichtungsverfahren, das bisher in Verbindung mit SiO_2 -basierten Solen für die Membrantechnik noch nicht eingesetzt wurde, ist das Tintenstrahldrucken. Es handelt sich um ein digitales Druckverfahren, mit dem definierte Suspensionstropfen durch eine Dosiereinheit, die durch ein elektronisches Signal angesteuert wird, direkt auf der Trägeroberfläche aufgebracht werden. Aus der sehr häufigen Verwendung dieser Technologie für Drucker im Büro- und Heimbereich resultiert der umgangssprachliche Name. Neben diesem Hauptanwendungsfeld hat sich das Verfahren aber aufgrund der sehr genauen Dosiereigenschaften, der digitalen Steuerung und hoher Produktionsraten in elektrotechnischen, biomedizinischen und 3D Anwendungen etabliert [60]. Zumeist handelt es sich in diesen Anwendungen um ein „Tropfen auf Anforderung Tintenstrahldrucken“ (engl.: „Drop-On-Demand Inkjet Printing (DOD)“). Das bedeutet, dass nur so viele Tintentropfen erzeugt werden, wie tatsächlich benötigt werden. Die Erzeugung der Tropfen erfolgt in einem Druckkopf durch eine Vielzahl geometrisch angeordneter Düsen, die durch elektrische Impulse gesteuert werden. Das Prinzip der Tropfenerzeugung in den einzelnen Düsen beruht auf zwei möglichen Mechanismen (siehe Abbildung 6)

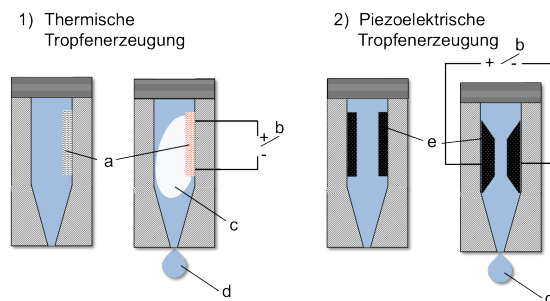


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Tropfenerzeugung in einer Tintenstrahldüse:

- 1) Thermische Tropfenerzeugung: Innerhalb der Düse befindet sich ein Heizelement (a), dass durch einen elektrischen Impuls (b) aufgeheizt wird. Es entsteht eine Dampfblase (c), die den Druck innerhalb der Düse erhöht, wodurch ein Tropfen (d) aus der Düse ausgestoßen wird.
- 2) Piezoelektrische Tropfenerzeugung: Innerhalb der Düse befindet sich ein Piezokristall (e), der seinen Querschnitt durch Anlegen eines elektrischen Impulses (b) vergrößert, und dadurch den Druck innerhalb der Düse erhöht, wodurch ein Tropfen (d) aus der Düse ausgestoßen wird.

Bei der thermischen Tropfenerzeugung werden kurze elektrische Spannungsimpulse über ein Heizelement in Wärme umgewandelt. Die Tinte heizt sich auf ca. 330°C auf und bildet eine Dampfblase, die den Druck in der Düse auf ca. 10 bar erhöht und einen Tropfen mit

einer Geschwindigkeit von 10-15 m/s erzeugt [61]. Anschließend setzt eine Abkühlung und Kondensation des Gases ein und die Gasblase kollabiert. Durch die damit verbundene Volumenverkleinerung sowie die vorhandenen Kapillarkräfte wird neue Flüssigkeit in die Düse gesaugt. Durch diesen Mechanismus können Tropfen mit einer Frequenz von bis zu ca. 10 kHz erzeugt werden [62].

Die piezoelektrische Tropfenerzeugung generiert Tropfen durch die Ausbreitung von Druckwellen innerhalb der Düse. Hier wird der elektrische Impuls durch einen Piezokristall in mechanische Energie umgewandelt. Durch die Erweiterung und anschließendes Zusammenziehen des Kristalles können definiert Tropfen mit einem Frequenzbereich bis ca. 20 kHz erzeugt werden [63]. Die Tinte bzw. die gewählte Suspension befindet sich in einem abgeschlossenen Behälter, der mit dem Druckkopf verbunden ist. Ein unkontrollierter Transport der Tinte zum Druckkopf wird entweder durch einen leichten Unterdruck im Behälter oder durch Kapillarkräfte unterbunden. Die Düsen haben einen Durchmesser von 20-40 μm und versprühen eine Flüssigkeitsmenge von 10-40 pl pro Tropfen [64]. Das direkte Tintenstrahldrucken wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals zur Herstellung von mikroporösen SiO_2 -Schichten eingesetzt.

2.2.1.4. Wärmebehandlung von Sol-Gel-Schichten

Die Wärmebehandlung von Sol-Gel-Schichten ist der abschließende Prozessschritt des Sol-Gel-Verfahrens. Die Schicht wird stabilisiert, verdichtet dabei und erhält die angestrebte finale Porenstruktur [8] [65]. Die Behandlung setzt sich aus einem Trocknungsschritt und einer anschließenden Kalzinierung bzw. Sinterung zusammen. Beide Schritte werden häufig direkt hintereinander im selben Aufheizprozess durchgeführt. Die Trocknung erfolgt in einem Temperaturbereich zwischen 80°C und 350°C. Sie führt zur Verdampfung des Lösungsmittels. Diese ist mit einer Volumenabnahme verbunden, wodurch das Risiko der Rissbildung besteht. Um diesem Effekt entgegenzuwirken sollte eine kritische Schichtdicke nicht überschritten und langsame Aufheizraten gewählt werden [49]. Nach der Trocknung weist die Schicht einen Restanteil an organischen Bestandteilen auf. Dieser Anteil und evtl. verbliebenes Wasser wird durch weitere Erhöhung der Temperatur auf über 400°C (Kalzinierung) entfernt, ohne dass sich die Mikrostruktur der Schicht wesentlich ändert. Je nach Werkstoff wird abschließend auf eine Temperatur erhöht bei der die Sinterung einsetzt. Die Sinterung von amorphen und kristallinen Materialien unterscheidet sich hinsichtlich des Materialtransportes. Amorphe Materialien verdichten durch viskoses Fließen, während in kristallinen Materialien Diffusionsprozesse ablaufen [49] [66]. In beiden Fällen formen sich Sinterhälse zwischen den Partikeln, und es bildet sich ein stabiles Porennetzwerk aus.

2.2.2. Chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (engl. Chemical vapour deposition, CVD) ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von porösen keramischen Schichten. Im Unterschied zu

den nasschemischen Verfahren erfolgt die Beschichtung durch eine chemische Reaktion, die durch Zuführung von Wärme, Licht oder Plasma aktiviert wird und zu einer Abscheidung einer Feststoffkomponente aus der Gasphase führt [67]. Bei der Herstellung von Schichten reagiert eine Mischung aus einem gasförmigen Prekursor und einem Trägergas in unmittelbarer Nähe (Grenzschicht) zu einem Träger. Durch Adsorption und Oberflächendiffusion der Reaktionsprodukte bildet sich eine Festkörperschicht auf der Trägeroberfläche aus. Desorbiertes oder überschüssiges Produktgas wird aus dem System entfernt. Um die Reaktion an der Oberfläche gegenüber konkurrierender Gasphasen-Reaktionen zu fördern, wird der Prozess häufig bei reduziertem Druck im Bereich von ca. 1-1000 Pa durchgeführt [47]. Abbildung 7 zeigt eine schematische Zusammenfassung dieses Prozesses.

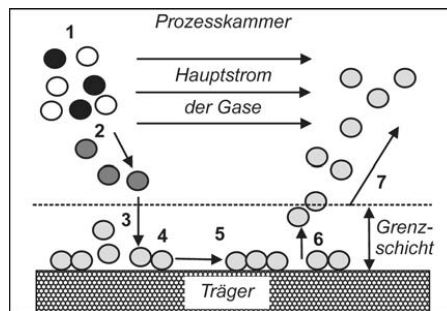


Abbildung 7: Schematische Darstellung des CVD Beschichtungsprozesses (in Anlehnung an [68]):

- 1) Transport der an der Reaktion beteiligten Gase in die Prozesskammer;
- 2) Reaktion der Gaskomponenten; 3) Diffusion der Reaktionsprodukte in die Grenzschicht;
- 4) Adsorption des Produktgases auf der Trägeroberfläche;
- 5) Wechselwirkung mit der Oberfläche und Oberflächendiffusion;
- 6) Anteilige Desorption von Produktgas;
- 7) Entfernung des Überschüssigen Produktgases durch den Hauptstrom der Gase.

Mit diesem Verfahren ist es möglich, auch geometrisch komplexe nicht planare Strukturen homogen mit sehr dünnen Schichten ($< 1 \text{ nm}$) zu beschichten. Im Bezug auf die Herstellung von gradierten Membransystemen bietet dies die Möglichkeit, bereits im Träger vorhandene Poren mit einer zusätzlichen Schicht auf der Porenoberfläche zu funktionalisieren oder durch mehrere Beschichtungsschritte eine sehr dünne Trennschicht auf einem porösen Träger zu erzeugen, die höhere Permeationsraten ermöglicht [68]. Für die Herstellung von SiO_2 -Membranen wird im CVD-Prozess häufig TEOS als Prekursor verdampft und mit Sauerstoff oder Wasserdampf zur Reaktion gebracht. Die Abscheidung erfolgt in der Regel auf den gleichen Trägern (z.B. aus Al_2O_3 oder ZrO_2), die in den nasschemischen Verfahren mit der analogen Funktionsschicht beschichtet werden [69].

Nachteile dieses Verfahrens sind zum einen die hohen Anlagenkosten und zum anderen die vergleichsweise schwierige Einstellung definierter Prozessparameter. In Bezug auf die

Membranherstellung ist insbesondere nachteilig, dass es nur sehr schwer möglich ist, Mischkomponenten mit kontrollierter stöchiometrischer Zusammensetzung abzuscheiden. Daher ist eine Dotierung wie bei den nasschemischen Verfahren nur schwer realisierbar.

In der Literaturstudie über SiO₂-basierte Membrane im Kapitel 2.5 werden über CVD hergestellte Membrane diskutiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde keine Membran mit diesem Verfahren hergestellt.

2.3. Membranspezifische Charakterisierungsmethoden

Die Charakterisierung von Membranen verfolgt zwei Zielsetzungen. Zum einem eine Beurteilung, ob das in der Regel gradierte System den nötigen Anforderungen für einen industriellen Einsatz gerecht wird und zum anderem wie sich Neuentwicklungen bzw. Modifikationen einzelner Komponenten des gradierten Systems auf das Gesamtsystem auswirken. Spezifische Kenngrößen sind die Permeation und die Selektivität des Gesamtsystems sowie die Porengrößenverteilung und die Oberflächenbeschaffenheit jeder einzelnen Komponente (Substrat, Zwischenschicht, Funktionsschicht). Im folgendem werden die Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Charakterisierungsmethoden erläutert.

2.3.1. Permporosimetrie

Die Permporosimetrie eignet sich zur Charakterisierung der mesoporösen Zwischenschichten. Durch diese Methode lassen sich Porengrößen im Bereich von 2 – 50 nm ermitteln.

Gemessen wird die Permeation eines Gases (z.B. N₂ oder He), das durch das Material geleitet wird. Wird das Gas mit einer kondensierbaren Flüssigkeit (z.B. Wasser) befeuchtet, werden die Poren der Membran mit zunehmendem Feuchtegehalt nach und nach verblockt (Abbildung 8).

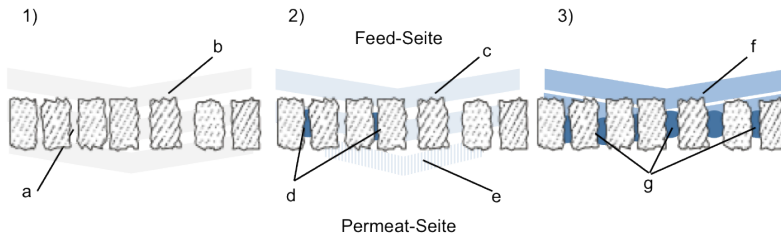


Abbildung 8: Schematische Darstellung der gezielten Verblockung von Poren durch kapillare Kondensation:

- 1) Durch die Membran (a) permeiert trockenes Trägergas (b).
- 2) Die relative Feuchte des Trägergases wird schrittweise erhöht (c). Durch die kapillare Kondensation des befeuchteten Gases verblocken zunächst die kleineren Poren (d) der Membran. Die Permeation durch die Membran (e) nimmt ab.
- 3) Der Feuchtegehalt des Trägergases wird weiter erhöht (f). Die vermehrte kapillare Kondensation verblockt alle Poren (g) und die Permeation geht gegen Null.

Die Ursache hierfür ist auf die kapillare Kondensation der Flüssigkeit innerhalb von porösen Strukturen zurückzuführen. Diese Kondensation ist abhängig vom Sättigungsdampfdruck des adsorbierten Mediums [70]. Der Zusammenhang zur geometrischen Dimension der Pore wird hierbei durch die Kelvingleichung (Formel 2-8) beschrieben [71] :

$$r_K = - \frac{\sigma_{gl} \cdot V_M \cdot \cos \Theta}{R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_A}{p_{AO}} \right)} \quad (2-8)$$

p_A : Sättigungsdampfdruck des adsorbierten Mediums [bar]

p_{AO} : Sättigungsdampfdruck über einer ebenen Oberfläche [bar]

σ_{gl} : Oberflächenspannung [kg/s²]

V_M : molares Volumen des Kondensats [m³/mol]

r_K : Kelvinporenradius [m]

Θ : Benetzungswinkel zwischen Flüssigkeit und Feststoff [°]

Als Vereinfachung wird der Benetzungswinkel θ auf 0 gesetzt, was bedeutet, dass eine ideale Benetzung vorausgesetzt wird [70].

Um aus dem Kelvinradius die eigentliche Porengröße zu errechnen, muss zusätzlich noch die monomolekulare Adsorptionsschichtdicke t an den Porenwänden berücksichtigt werden, d.h. der Porendurchmesser d_p ergibt sich zu:

$$d_p = 2r_K + 2t$$

Die Gültigkeit der Kelvingleichung ist formal auf den mesoporösen Bereich begrenzt. Als untere Gültigkeitsgrenze wird in der Literatur ein Kelvinradius von 2 nm diskutiert. Cao et al. [72] erläutern, wie sich aus einer Permporosimetrie-Messung unter Berücksichtigung der Knudsen-Theorie zum Gastransport eine Porengrößenverteilung errechnen lässt. Bezogen

auf diesen Ansatz findet sich eine große Zahl von Literaturstellen, die diese „Gleichsetzung“ vor allem im Bereich unter 2 nm anzweifeln bzw. widerlegen. Bei Takei et al. [73] wird durch eine vergleichende Messung gezeigt, dass es im Bereich unter 2 nm Abweichungen zwischen der Bestimmung der Porengröße über die Stickstoff-Adsorptionsmessung bzw. über die Kelvingleichung gibt. Die Permporosimetrie eignet sich aber trotz dieser Einschränkungen zum qualitativen Vergleich von mesoporösen Poren.

2.3.2. Permeationsmessungen

Ziel einer Permeationsmessung ist die Bestimmung der Permeation, die eine Membran für ein bestimmtes Medium zulässt. Aus dem Unterschied der Permeationsraten kann die Selektivität der Membran gegenüber den jeweiligen Stoffen ermittelt werden (vgl. 2.1.2).

Die Messung kann in zwei unterschiedlichen Anordnungen durchgeführt werden [74], die in Abbildung 9 dargestellt sind.

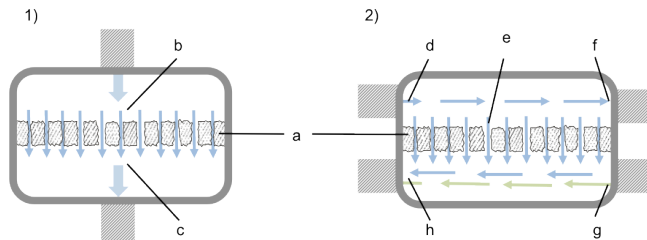


Abbildung 9: Schematische Darstellung der zweier Varianten der Permeationsmessung:

- 1) Dead-End-Variante; Die Membran (a) wird auf der Feed-Seite (b) in vertikaler Richtung angeströmt, das Medium permeiert aufgrund einer Druckdifferenz durch die Membran und wird auf der Permeat-Seite (c) zur Analyse abgeleitet.
- 2) Cross-Flow-Variante; Die Membran (a) wird auf der Feed-Seite in horizontaler Richtung (d) überströmt. Durch eine Partialdruckdifferenz zwischen Feed- und Permeat-Seite permeiert das Medium durch die Membran (e), überflüssiges Medium wird abgeführt (f). Auf der Permeat-Seite kann im Gegenstromverfahren mit einem Spülmedium gespült werden (g). Ein Gemisch aus Filtrationsmedium und Spülmedium verlässt das Gehäuse und wird analysiert.

In der „Dead-End“ Konfiguration befindet sich die Membran in einem abgeschlossenen Modul, das eine Zuleitung auf der Feed-Seite und eine Ableitung auf der Permeat-Seite aufweist. Durch die Zuleitung wird das Medium in vertikaler Richtung auf die Feed-Seite der Membran geleitet. Der Massenstrom sowie der herrschende Druck können gezielt eingestellt werden. Auf der Permeat-Seite wird in der Regel ein niedrigerer Druck erzeugt, wodurch sich eine Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeat-Seite einstellt. Entsprechend dieses Druckunterschiedes und der Permeabilität der Membran für das jeweilige Medium ergibt sich ein Massenstrom durch die Membran. Durch Messung dieses Massenstroms, kann bei bekanntem Differenzdruck sowie bekannter Membranfläche die Permeation für diese

Medium errechnet werden [20].

Nachteil dieser Konfiguration ist der Aufstau von Stoffen auf der Feed-Seite, die nicht durch die Membran gelangen können. Hierdurch kann es zu Verblockung der Poren kommen, was dazu führt, dass auch permeable Stoffe nicht mehr durch die Membran gelangen [75]. Daher eignet sich dieser Aufbau in erster Linie zur Bestimmung der Permeation von Einzelkomponenten, wie zum Beispiel Gase.

In der „Cross-Flow“ Konfiguration wird sowohl die Feed- als auch die Permeat-Seite der Membran in horizontaler Richtung überströmt. Ein entsprechendes Modul weist daher jeweils eine Zu- und Ableitung auf Feed- und Permeat-Seite auf. Der Massenstrom auf der Feed-Seite besteht aus den zu trennenden Komponenten, wohingegen auf der Permeat-Seite ein Spülgasstrom eingestellt wird. Zusätzlich zur sich ergebenden Partialdruckdifferenz zwischen beiden Membranseiten kann durch entsprechende Regelung des Druckes auf beiden Seiten eine höhere Druckdifferenz erzeugt werden. Entsprechend permeieren dazu fähige Komponente durch die Membran von der Feed-Seite hin zur Permeat-Seite. Daraus resultiert an der Permeat-seitigen Ableitung ein Massenstrom aus abgetrennter Komponente und dem Spülmedium und an der Feed-seitigen Ableitung ein um die permeierte Komponente abgereichertes Feed-Medium (Retentat) [20]. Durch entsprechende Analyse der beiden Ströme (z.B. durch Gaschromatographie, Massenspektroskopie etc.) können die Anteile bestimmt werden und daraus auf die Permeation der Stoffkomponente sowie die Selektivität der Membran zurückgeschlossen werden. Durch die Cross-Flow-Konfiguration kann einer Verblockung der Poren entgegengewirkt werden, da durch ständiges Überströmen ein Absetzen der nicht permeierten Komponente auf der Feed-Seite vermieden wird. Ein weiterer Vorteil ist, dass der abgereicherte Feedstrom (Retentat) analysiert werden kann. Diese Konfiguration eignet sich daher vor allem für die Messung der Permeation von Komponenten, die aus Gemischen abgetrennt werden [75].

2.3.3. Optische Methoden

Durch geeignete optische Verfahren lassen sich Fehlstellen auf der Oberfläche der verschiedenen Membran Komponenten quantitativ und qualitativ beurteilen. An einer Bruchfläche durch alle Ebenen ist es zusätzlich möglich, Schichtdicken zu bestimmen.

Kriterien für die Auswahl geeigneter optischer Methoden sind die laterale Auflösung, der Zeitaufwand und ob die Methode zerstörungsfrei angewendet werden kann.

Rasterelektronenmikroskop (REM):

Eine sehr häufig eingesetzte Methode ist das Rasterelektronenmikroskop (REM). In diesem Mikroskop rastert ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster über das zu vergrößernde Objekt. Die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und dem Objekt wird zur Erzeugung eines Bildes verwendet. Als Informationsquelle dienen in der Regel im Objekt angeregte Sekundärelektronen (SE) oder vom Objekt zurückgestreute Elektronen (engl.

Backscattered electrons BSE), die mit entsprechenden Detektoren erfasst und als Bild umgesetzt werden [76]. Viele REM-Modelle erlauben zusätzlich eine Analyse der Elementzusammensetzung. Dazu wird die charakteristische Röntgenstrahlung ausgenutzt, die entsteht wenn ein Elektron des Elektronenstrahls im Atom der Probe ein kernnahes Elektron aus seiner Position schlägt. Unter Abgabe eines Röntgenquants wird diese Lücke von einem Elektron aus einem höheren Orbital geschlossen. Die Energie des Röntgenquants ist charakteristisch für das Atom und kann durch entsprechende Halbleiterdetektoren erfasst werden. Der Energiebetrag erlaubt einen Rückschluss auf das vorliegende Element [77]. Die theoretische Auflösung eines Rasterelektronmikroskops liegt bei 1.000.000:1, was Vergrößerungen von Strukturen bis in den nm-Bereich zulässt. Bei der Charakterisierung von Isolatoren setzt ein Aufladungseffekt ein, der die Detektion aus der Probe stammenden Elektronen stark beeinflusst und eine Bilderzeugung verhindert. Um diesen Effekt zu unterbinden, werden Isolatoren vorab mit einer dünnen Edelmetall- oder Graphitschicht besputtert [77].

Weißlichttopographie:

Die Topographie von planaren Oberflächen kann durch eine chromatisch-konfokale Abstandsmessung charakterisiert werden. Dieses Messprinzip nutzt die chromatische Aberration aus. Die Brechung von Licht durch ein Medium ist von der Wellenlänge des Lichts abhängig. Durch diese Dispersion wird kurzwelliges Licht stärker gebrochen als langwelliges. Wird eine weiße Punktquelle mit einer dispersiven Linse auf einen Punkt einer Oberfläche fokussiert ist der Abstand des Fokuspunktes, von kurzwelligeren Licht zur Linse geringer als der von langwelligeren. Durch ein nachgeschaltetes Spektrometer lässt sich die dominante Wellenlänge des reflektierten Lichtes bestimmen. Mit bekannten Fokusweiten der einzelnen Wellenlängen kann aus dieser dominanten Wellenlänge auf den Abstand zur Oberfläche geschlossen werden und durch definierte Bewegung des Fokuspunkts mittels einem zwei dimensional Bewegungssystems, ein Topographiebild der Oberfläche erzeugt werden [78].

Zur Anwendung dieser Methode muss die Probe nicht zusätzlich präpariert werden, so dass eine Weiterverarbeitung (z.B. Aufbringen weiterer Funktionsschichten auf die analysierte Fläche) möglich ist. Außerdem können auch größere Flächen mit vertretbarem Zeitaufwand charakterisiert werden. Ein Nachteil liegt in der begrenzten Auflösung, die im wesentlichen durch die Spotbreite der Lichtpunktquelle begrenzt ist.

Konfokales Lasermikroskop:

Im Unterschied zu konventionellen Lichtmikroskopen wird bei dieser Charakterisierungsmethode zu jedem Zeitpunkt ein kleiner Bruchteil der Oberfläche beleuchtet. Durch horizontale und vertikale Bewegung wird der Belichtungspunkt verschoben und durch Zusammensetzung der einzelnen Bereichsinformationen ein Gesamtbild der Oberfläche erzeugt.

Ein Laser bildet eine punktförmige Lichtquelle auf der zu charakterisierenden Oberfläche ab. Diese Lichtquelle wird von einem Objektiv auf eine Lochblende fokussiert. Der Brennpunkt des Beleuchtungspunkts, sowie die Mitte der Lochblende sind identisch (konfokal). Dadurch befinden sich beide Punkte im Fokus des Objektivs. Hinter der Lochblende befindet sich ein Detektor der das ankommende Licht detektiert und digitalisiert. Das detektierte Licht ist abhängig von der Oberfläche, an der es reflektiert wurde. Durch die digitale Kombination der Informationen einzelner Punkte können Bilder der Oberfläche und dreidimensionale Profile erstellt werden [79]. Diese Technologie lässt je nach eingesetztem Objektiv Vergrößerungen im Bereich von ca. 1:100.000 zu.

2.4. Gastransport in porösen Membranen

Der Gastransport durch poröse Materialien wird sowohl von Faktoren wie der Temperatur und dem Druck des Gases als auch von spezifischen Eigenschaften der Membran, wie der Porengröße und den Adsorptionseigenschaften des Membranwerkstoffes beeinflusst. Entsprechend der physikalischen und chemischen Wechselwirkung der Gasmoleküle untereinander und der Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen und der Membranoberfläche treten unterschiedliche Transportmechanismen auf.

Liegen Poren vor, deren Durchmesser (Größenordnung ab 50 nm) größer ist als die mittlere freie Weglänge eines Gasteilchens, ist die Wahrscheinlichkeit einer Kollision der Teilchen untereinander höher als eine Kollision zwischen Porenwand und Gasteilchen. Bei der Kollision wird der Impuls von Gasmolekül zu Gasmolekül übertragen, wodurch der Gesamtimpuls der Moleküle erhalten bleibt. Die Triebkraft für den Gastransport durch die Membran ist ein transmembraner Druckgradient. Dieser Transportmechanismus wird als Viskoser Fluss bezeichnet und durch das Hagen-Poiseuillesche Gesetz (Formel 3-8) beschrieben [8]:

$$F_{viskos} = \frac{\varepsilon \cdot \mu_p \cdot \bar{r}^2}{8 \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot h} \cdot P_m \quad (2-9)$$

F_{viskos} : Poiseuille-Permeation [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]

ε : Porosität [%]

μ_p : reziproke Gewundenheit [-]

r : Porenradius [m]

R : allgemeine Gaskonstante [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

T : absolute Temperatur [K]

η : Gasviskosität [$\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$]

h : Schichtdicke [m]

P_m : mittlerer Druck [Pa]

Der viskose Fluss hängt hauptsächlich von membranspezifischen Größen ab. Die einzige gasspezifische Größe ist die Gasviskosität η . Der Unterschied dieser Größe für verschiedene

Gase ist sehr gering (z.B. η_{CO_2} : 13,8 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ und η_{H_2} : 8,4 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ bei 273 K), so dass sich aus diesem Transportmechanismus keine signifikante Selektivität der Membran für verschiedene Gase ergibt [20].

Im Falle von selektiven Gastrennmembranen dominieren andere Transportmechanismen. Abbildung 10 zeigt schematisch die vier Mechanismen, die für die Selektivität von mikroporösen Gastrennmembranen verantwortlich sind.

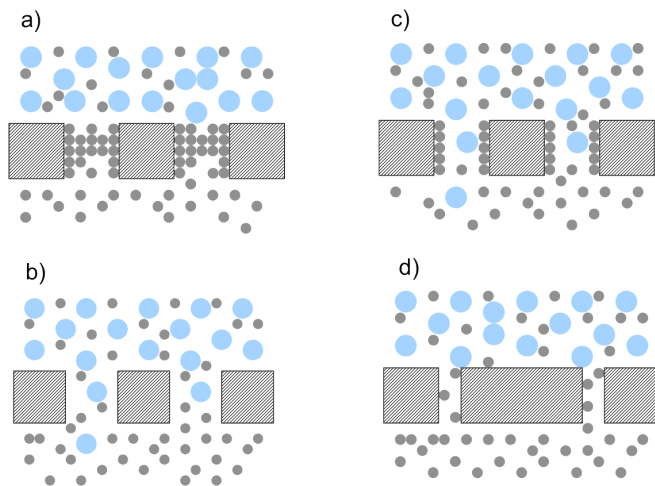


Abbildung 10: Gastransport- und Gastrennmechanismen in porösen Werkstoffen:

- | | |
|---------------------------|----------------------|
| a) Kapillare Kondensation | b) Knudsen Diffusion |
| c) Oberflächendiffusion | d) Molekularsieben |

Der Mechanismus der kapillaren Kondensation (Abbildung 10-a) wurde bereits im Abschnitt 2.3.1 im Rahmen der Grundlagen zur Permporosimetrie beschrieben. Anstatt die Verblockung durch kondensiertes Gas gezielt aufrecht zu erhalten, kann durch gezielte Erniedrigung des Partialdruckes auf der Permeat-Seite das kondensierte Gas wieder verdampfen und so ein effektiver Gastransport durch die Membran stattfinden.

Der Mechanismus der Oberflächendiffusion (Abbildung 10-c) kann eintreten, wenn eine Komponente chemisch oder physikalisch von der Porenwand adsorbiert wird. Es bildet sich eine Adsorptionsschicht aus. Durch partielles Lösen und erneutes Adsorbieren von Molekülen kann entlang der Oberfläche ein Stofftransport stattfinden, sofern der Konzentrationsgradient der diffundierenden Komponente über die Membran und die Bedingungen so gewählt sind, dass Desorption möglich ist.

Der Mechanismus der Knudsen Diffusion (Abbildung 10-b) resultiert aus der Porengröße der Membran. Im Gegensatz zum Mechanismus des viskosen Fließens stoßen Moleküle in kleinen Poren häufiger mit der Porenwand zusammen als untereinander. Dadurch findet eine vermehrte Impulsübertragung zwischen den Molekülen und der Porenwand statt. Der Gesamtimpuls der Gasmoleküle bleibt in diesem Fall nicht erhalten und die Teilchen bewegen sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit als Funktion der thermischen

Beweglichkeit, die von der molekularen Masse abhängig ist. Abhängig vom vorherrschenden Druck tritt dieser Transportmechanismus in unterschiedlichen Porengrößen auf. Tabelle 4 zeigt die annähernden Bedingungen für das Auftreten der Knudsen-Diffusion.

Tabelle 4: Zusammenhang zwischen Porengröße und Differenzdruck als Bedingung für das Auftreten von Knudsen-Diffusion [80] .

d_{pore} [nm]	< 1000	< 100	< 10	< 2
p [bar]	0,1	1	10	50

Dieser Transportmechanismus kann mit Gleichung 2-10 beschrieben werden.

$$F_{Kn} = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \mu_{Kn} \cdot v \cdot r}{3 \cdot R \cdot T \cdot h} \quad \text{mit } v = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad [8] \quad (2-10)$$

F_{Kn} : Knudsen Permeation [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]

M : Molekülmasse des Gases [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ε : Porosität [%]

R : allgemeine Gaskonstante [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

μ_{Kn} : reziproke Gewundenheit [-]

T : absolute Temperatur [K]

v : Durchschnittliche Molekülgeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

h : Schichtdicke [m]

r : modaler Porenradius [m]

P_m : mittlerer Druck [Pa]

Die durchschnittliche Geschwindigkeit der Moleküle ist umgekehrt proportional zur Wurzel der Molekülmasse. Tabelle 5 zeigt eine Auswahl der Molekülmassen und kinetischen Durchmesser für die Gastrennung relevanter Gase.

Tabelle 5: Kinetische Durchmesser und Molekülmassen ausgewählter Gase [81]

	He	H ₂	CO ₂	Ar	O ₂	N ₂	CO	CH ₄
Kinetischer Durchmesser [Å]	2,60	2,89	3,30	3,40	3,46	3,64	3,76	3,80
Molekülmasse [g/mol]	4,00	2,02	44,01	39,95	32,00	28,01	28,01	16,04

Die Selektivität, die sich aus dem Knudsen-Transportmechanismus ergibt, ist umso höher, je höher die Molekülmassendifferenz der beteiligten Gase ausfällt. Gerade aus ökonomischer Sicht sind die resultierenden Selektivitäten allerdings für die meisten Gastrennmechanismen zu gering. Tabelle 6 zeigt eine Auswahl von theoretisch errechneten Selektivitäten für einige Gasgemische.

Tabelle 6: Theoretische Knudsen-Selektivitäten von ausgewählten Gasgemischen.

Gasgemisch	He/N ₂	He/CO ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
Knudsen-Selektivität	2,65	3,32	3,73	4,67

Deutlich höhere Selektivitäten werden durch den Mechanismus des molekularen Siebens (Abbildung 10-d) erzielt. Hier wird zwischen einem totalem und einem partiellen

Molsiebeffekt unterschieden.

Der totale Molsiebeffekt basiert auf dem Größenausschluss verschiedener Moleküle. Dabei ist die Porengröße so gewählt, dass nur eine bestimmte Sorte der Gasmoleküle durch sie hindurchpasst oder adsorbiert wird, wobei alle anderen zurückgehalten werden. In dieser Form handelt es sich um den Effekt, der am meisten Bezug zum klassischen Filtrieren zeigt. Die Membran muss dementsprechend Poren in der Größenordnung der kinetischen Durchmesser (vgl. Tabelle 5) der zu trennenden Gase aufweisen. Der kinetische Durchmesser ist der kleinste Abstand zwischen zwei Molekülen an den sie sich ohne vorhandene kinetische Energie annähern können. Er kann für kugelförmige, nicht polare Atome und Moleküle über das Lennard-Jones-Potential abgeschätzt werden [82].

Mikroporöse Membrane, deren Porengröße im Bereich dieser kinetischen Durchmesser liegen ($< 0,5$ nm), werden häufig auch als ultramikroporöse Membrane bezeichnet [83]. Sowohl amorphe (z.B. SiO_2) als auch kristalline Werkstoffe (z.B. Zeolithe) können Poren in dieser Größenordnung aufweisen. Theoretisch sind durch diesen Mechanismus unendliche Selektivitäten möglich, wenn die Porengröße genau zwischen der Größe der kinetischen Durchmesser der beteiligten Gase liegt, was aufgrund der geringen Differenz der kinetischen Radii für manche Gasgemische sehr schwer zu realisieren ist. Ein weiterer Nachteil ist die niedrige Permeation, die eine solche Membran aufgrund der sehr kleinen Porengrößen aufweist [6].

Mikroporöse Membrane mit Porengrößen im Bereich von $0,5 - 2$ nm zeigen eine Selektivität aufgrund des partiellen Molsiebeffektes. Es findet keine Trennung durch einen Größenausschluss statt, da alle Gasmoleküle in die Poren eindringen können. Die Separierung beruht auf der bevorzugten Adsorption einer Gaskomponente an den Porenwänden. Liegt ein Konzentrationsgradient der adsorbierten Komponente über die Membran an, erfolgt ein Gastransport über den Mechanismus der Oberflächendiffusion und Gasphasendiffusion. Die Trennung erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Adsorptionsenergien und Diffusionsgeschwindigkeiten der Gaskomponenten. Bei tiefen Temperaturen dominiert die Oberflächendiffusion, und die verbleibende Beweglichkeit der adsorbierten Gasmoleküle ist ausschlaggebend für den Transport. Wenn die Porengröße im selben Bereich wie die Molekülgröße liegt, entstehen Energiebarrieren, die von nicht adsorbierten Gasmolekülen nicht überwunden werden können. Die Erhöhung der Temperatur führt zu einer Aktivierung der nicht sorbierten Teilchen, wodurch die Oberflächendiffusion von der Gasphasendiffusion überlagert wird.

Eine Zunahme der Permeation mit steigender Temperatur ist charakteristisch für beide Formen des Molekularsiebeffektes. Dieser Zusammenhang kann mittels eines Arrheniusansatzes ausgedrückt werden [20] [9]:

$$F \propto F_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2-11)$$

F : Permeation [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]

E_a : Aktivierungsenergie [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Die Aktivierungsenergie ist in diesem Zusammenhang nicht als absolute physikalische Größe zu sehen, die überwunden werden muss, um einen Transport herbeizuführen. Stattdessen ist sie ein Maß dafür, in welcher Weise (Oberflächen- oder Gasphasendiffusion) der Transport bevorzugt stattfindet. Sie wird häufig als Qualitätsmerkmal für Membrane verwendet [8] [84]. Demnach liegt der E_a -Wert für hochwertige Membranschichten für H_2 bei über $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [85]. Dabei geht man davon aus, dass niedrigere Werte entstehen, wenn der aktivierte Transport durch einen Knudsenanteil überlagert wird, der aus Defekten (größeren Poren) resultiert.

In der Praxis muss die Überlagerung von verschiedenen Mechanismen in Betracht gezogen werden, da die Herstellung einer homogenen monomodalen Porengrößenverteilung in diesen Porengrößenbereichen nur sehr schwer umsetzbar ist.

2.4.1. Beschreibung des Gastransportes durch das Binary-Friction-Modell

Die modellhafte Beschreibung des Stofftransports und die damit verbundenen Effekte, wie zum Beispiel die Wärmeleitung oder der Gastransport, sind bereits seit Beginn der modernen Physik Gegenstand zahlreicher Forschungsaktivitäten. In der Vergangenheit wurden zahlreiche Modelle und Theorien aufgestellt, die experimentelle Beobachtungen zwar korrekt wiedergeben, aber bei näherer Betrachtung unzureichend sind.

Im Fall des Gastransportes in porösen Medien müssen neben den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten für das Gas auch noch materialspezifische Kenngrößen des Membranwerkstoffes beachtet werden. Ein Modell muss zum einen die verantwortliche Triebkraft für den Gastransport und zum anderen die Interaktion der Gasmoleküle untereinander sowie die Interaktion zwischen Gasmolekülen und der inneren Oberfläche des porösen Materials beachten. Dabei spielen die thermodynamischen und chemischen Eigenschaften des Gases und des Materials eine tragende Rolle. Darüber hinaus muss die räumliche Beschaffenheit des Materials, wie zum Beispiel die Porengröße oder Tortuosität, in das Modell aufgenommen werden.

Ein Beispiel aus jüngerer Vergangenheit stellt das sogenannte „Dusty-Gas-Modell“ (DGM) dar. In diesem Ansatz wird die Materialkomponente als sehr schweres Gas behandelt und das resultierende Gasgemisch aus schwerem Gas (Material) und leichtem Gas (Permeationsgas) betrachtet. Hier können der Diffusionsanteil und der Viskositätsanteil getrennt betrachtet werden. Unter Einbezug von thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten lässt sich aus diesem Ansatz eine Gleichung für den Gastransport in porösen Medien aufstellen [86].

Kerkhof et.al. [87] konnte allerdings eine Inkonsistenz innerhalb dieses Modelles feststellen. Der Viskositätsanteil wird zum einem als eigenständiger Term hinzu addiert, ist aber zum anderem auch im Diffusionsanteil bei der Lösung der Boltzmann-Gleichung mittels der Zhdanov-Gleichungen [88] enthalten.

Zur besseren Beschreibung des Sachverhaltes wurde ebenfalls von Kerkhof et al. ein weiteres Modell, das sogenannte „Binary-Friction- Modell“ (BFM), eingeführt.

Im Gegensatz zum DGM basiert das BFM auf einem ausschließlich thermodynamischen Ansatz. Als Ausgangspunkt dient das „Lightfoot-Friction-Model“ [89].

Im Folgenden wird die Herleitung des Binary-Friction-Modells skizziert. Zur Besseren Übersicht sind alle eingehenden Größen und entsprechenden Einheiten in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Messgrößen im Formalismus des Binary-Friction-Modelles.

Formel- zeichen	Messgröße	Einheit	Formel- zeichen	Messgröße	Einheit
T	Temperatur	K	ϕ	Volumenanteil	-
P	Druck	Pa	N	Flux	kmol/((m ² *s))
M _i	Molare Masse	kg/kmol	x _i	Molanteil	-
j _i	Massenstrom	kg/(m ² *s)	η_{i0}	<i>partielle Viskosität</i>	Pa*s
c _i	Konzentration	kmol/m ³	B ₀	Permeabilitäts Parameter	m ²
V _i	Molares Volumen	m ³ /kmol	β_{im}	Reibungskoeffizient	s/m ²
dS	Änderung der Entropie	W/(m ³ *K)	μ_i	Chemisches Potential	J/kmol
c _t	gesamt-molare Konzentration	kmol/m ³	e _i	verallgemeinerte Triebkraft	1/m
F _i	Äußere einwirkende Kraft pro Masseneinheit	N/kg	ρ_i	Dichte der Komponente i	kg/m ³
u _i	Geschwindigkeit Komponente i	m/s	v	Durchschnitts- geschwindigkeit	m/s
R	universelle Gaskonstante	J/kmol*K	κ_i	<i>Massentransfer- koeffizient</i>	m/s
D _{ij}	Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient	m ² /s	D _{ik}	<i>Knudsen Diffusionskoeffizient</i>	m ² /s
λ	Mittlere freie Weglänge	m	P _t	<i>Transmembraner Druck</i>	Pa

Unter der Annahme einer Mittelung des vorhandenen Raums (Porenraum) und ausschließlichen Berücksichtigung von ausschließlich richtungsunabhängigen Größen (Skalare) ergibt sich für die Änderung der Entropie bei der Diffusion von Gasmolekülen durch die Membran [87] :

$$TdS = - \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{M_i} \nabla_{T,P} \mu_i + \frac{V_i}{M_i} \nabla P - F_i \right) \cdot j_i \quad (2-12)$$

Der Massenstrom j_i lässt sich als Differenz aus dem Produkt der Dichte ρ_i mit der absoluten Geschwindigkeit u_i der Komponente i und der Durchschnittsgeschwindigkeit v aller

Komponenten darstellen:

$$j_i = \rho_i(u_i - v) \quad (2-13)$$

Drückt man den Quotient aus Dichte ρ_i und molarer Masse M_i der Komponente i als Konzentration c_i aus ($\frac{\rho_i}{M_i} = c_i$) ergibt sich für Gleichung 2-12:

$$TdS = -\sum_{i=1}^n (c_i \nabla_{T,P} \mu_i + c_i V_i \nabla P - \rho_i F_i) \cdot (u_i - v) \quad (2-14)$$

Durch Definition einer gesamt-molaren Konzentration c_t und einer verallgemeinerten Triebkraft e_i lässt sich die Entropieänderung dS ausdrücken durch:

$$dS = -c_t R \sum_{i=1}^n e_i \cdot (u_i - v) \quad (2-15)$$

Ein Ausdruck für die Triebkraft der Bewegung der Komponente i pro Volumeneinheit des Gemisches ergibt sich unter Zuhilfenahme des Volumenanteils $\phi = c_i \cdot V_i$ zu:

$$c_t R T e_i = c_i \nabla_{T,P} \mu_i + \phi_i \nabla P - \rho_i F_i \quad (2-16)$$

Dieser übergreifende Ansatz wird in der Folge für die Anwendung auf ein Gas in porösen Medien angepasst. Die Triebkraft wird dabei durch die Reibung der Komponenten untereinander sowie zur Wand substituiert:

$$e_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{D_{ij}} (u_i - u_j) \quad (2-17)$$

Setzt man Gleichung 2-17 in Gleichung 2-16 unter Verwendung der Beziehung ($\frac{c_i}{c_t} = x_i$) ein, erhält man eine Gleichung, die die Reibung zwischen den einzelnen Komponenten beschreibt:

$$x_i \nabla_{T,P} \mu_i + \frac{\phi_i}{c_t} \nabla P - \frac{\rho_i}{c_t} F_i = RT \sum_{j=1}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{c_t D_{ij}} \quad (2-18)$$

Durch Hinzufügen eines Terms, der die Reibungskraft zwischen Komponente und Wand beschreibt, ergibt sich die allgemeine Reibungsgleichung:

$$x_i \nabla_{T,P} \mu_i + \frac{\phi_i}{c_t} \nabla P - \frac{\rho_i}{c_t} F_i = RT \sum_{j=1}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{c_t D_{ij}} - \frac{\beta_{im}}{c_i} N_i \quad (2-19)$$

Unter der Annahme eines isothermen idealen Gases, auf das keine äußeren Kräfte wirken, gilt:

$$\frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i = \frac{x_i}{RT} RT \nabla (\ln x) = \nabla x_i \quad (2-20)$$

$$\phi_i = x_i \quad c_t = \frac{P_t}{RT} \quad c_i = x_i \frac{P_t}{RT}$$

Hiermit vereinfacht sich Gleichung 2-19 zu:

$$\nabla_{T,P} x_i + \frac{x_i}{P_t} \nabla P = RT \sum_{j=1}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{P_t D_{ij}} - \frac{\beta_{im}}{x_i} \cdot \frac{RT}{P_t} N_i \quad (2-21)$$

Für den Reibungskoeffizient β_{im} wird eine Differenzierung in Knudsen Diffusion für $d_{pore} \leq \lambda$, $K_n \geq 1$ und viskosen Fließens für $d_{pore} \gg \lambda$, $K_n < 0,01$ vorgenommen:

$$\beta_{im}^K = \frac{x_i}{D_i^K} \quad \beta_{im}^V = \frac{1}{B_0} \kappa_i x_i \quad (2-22)$$

Durch parallele Kopplung ergibt sich:

$$\beta_{im} = \left(\frac{1}{\beta_{im}^K} + \frac{1}{\beta_{im}^V} \right)^{-1} = x_i \left(D_i^K + \frac{B_0}{\kappa_i} \right)^{-1} = x_i \cdot f_{im} \quad (2-23)$$

Aus dieser Betrachtung erhält man schließlich die Grundform des Binary-Friction-Models für Gase:

$$\underbrace{\nabla_{T,P} x_i + \frac{x_i}{P_t} \nabla P_t}_I = RT \underbrace{\sum_{j=1}^n \frac{(x_i \vec{N}_j - x_j \vec{N}_i)}{P_t D_{ij}}}_{II} - \underbrace{f_{im} \frac{RT}{P_t} \vec{N}_i}_{III} \quad (2-24)$$

I: Triebkraft-Term (ideale fluid Mischung)

II: Maxwell-Stefan-Term Reibung zwischen den Komponenten

III: Friction Faktor (Reibung zwischen Komponente und Wand)

Der Friction Faktor (Term III) setzt sich wie folgt zusammen:

$$f_{im} = \left(D_i^K + \frac{B_0}{\kappa_i} \right)^{-1} \quad (2-25)$$

Dabei beschreibt der Knudsendiffusionskoeffizient D_i^K die Kollision von Molekülen mit der Wand und $\frac{B_0}{\kappa_i}$ die viskose Reibung zwischen Komponenten und Wand. Für den Massentransferkoeffizient κ_i gilt:

$$\kappa_i = \frac{1}{P_t} \frac{\eta_i^0}{\sum_{j=1}^n x_j \zeta_{ij}} \quad (2-26)$$

$$\zeta_{ij} = \frac{\left[1 + (\eta_i^0/\eta_j^0)^{1/2} (M_j/M_i)^{1/4}\right]^2}{\left[8(1 + M_i/M_j)\right]^{1/2}}$$

Das Binary-Friction-Modell (Gleichung 2-24) stellt einen Ansatz dar, um den Gastransport in porösen Medien basierend auf den Mechanismen des viskosen Fließens sowie der Knudsen-Diffusion theoretisch zu beschreiben. Bezogen auf Membrane ist es ein aussichtsreiches Modell, um den Gastransport in mesoporösen Schichten zu beschreiben.

2.5. Literaturübersicht SiO₂ basierter Membrane

Die Literaturstudie in diesem Kapitel umfasst eine Auswahl an SiO₂-basierten Membranen. Die Zusammenstellung erfolgte mit dem Ziel, einen Überblick über Werkstoff- und Leistungsdaten der Membrane in der gängigen Literatur zu geben. Hierauf aufbauend können die in dieser Arbeit gewonnen Ergebnisse und Verfahren in den Kontext mit anderen Forschungsergebnissen gesetzt werden. Darüberhinaus kann durch die gezeigten Daten eine Bewertung erfolgen, inwieweit eine industrielle Anwendung zum jetzigen Zeitpunkt potentiell möglich ist bzw. welche weiteren Entwicklungsstufen für dieses Ziel notwendig sind.

Um eine direkte Vergleichbarkeit mit den in dieser Arbeit hergestellten Membranen herzustellen, standen SiO₂-basierte Membrane für die Gastrennung im Fokus der Recherche. Gezeigt werden jeweils die H₂-, CO₂- und N₂-Permeation, sowie die sich ergebenden Selektivitäten für H₂/CO₂ und CO₂/N₂ die insbesondere für den Einsatz in fossilen Kraftwerken von Interesse sind. Zusätzlich ist die Herstellungsmethode, die Membranfläche, die Messmethode, die veröffentlichte Probenanzahl und die Messtemperatur sowie der Differenzdruck verzeichnet. Die Daten wurden, soweit von den Autoren angegeben, direkt aus den Veröffentlichungen übernommen bzw. zum besseren Vergleich in Si-Einheiten (wie in dieser Arbeit verwendet) umgerechnet.

Tabelle 8 zeigt eine Auswahl von gradierten Membransystemen mit unmodifizierter SiO₂-Funktionsschicht. Die Herstellung erfolgte jeweils durch ein Sol-Gel-Verfahren (siehe Abschnitt 2.2.1) oder durch einen chemischen Gasphasen Abscheidungs-Prozess (CVD-Prozess) (siehe Abschnitt 2.2.2).

Die höchste H₂/CO₂-Selektivitäten mit 2222 bzw. mit 1200 wurden von Oyama et. al. [15] und Araki et. al. [17] angegeben. Beide Membranen wurden mittels CVD hergestellt. Deutliche Unterschiede zeigen sich bei diesen beiden Membranen in der H₂-Permeation, die CO₂-Permeation wurde nur bei der ersten Membran angegeben. Eine weitere Besonderheit

gegenüber den anderen aufgeführten Membranen sind die hohen Messtemperaturen mit 600°C bzw. 300°C. Zwei weitere mittels CVD hergestellte SiO₂-Membrane wurden von Gopalakrishnan et. al. [14] und Sea et. al. [16] veröffentlicht, wobei Sea drei verschiedene Prekursoren (TEOS, PTES und DPDES) verwendet hat. Die maximal gemessenen H₂/CO₂-Selektivitäten mit 35 (Gopalakrishnan [14]) und 67 (Sea TEOS [16]) sind deutlich geringer als, der von Oyama und Araki mittels CVD hergestellten Membranen. Die H₂-Permeation dieser Membranen liegt in der selben Größenordnung wie die von Sea [16] et. al..

Die restlichen in Tabelle 8 aufgeführten Membrane wurden über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Die H₂/CO₂-Selektivitäten reichen von 3 bei DeVos et. al. [9] bis 46 bei Boffa et. al. [12], wobei bei Hauler et. al. [13] zum Teil das Messlimit bei der CO₂-Permeation unterschritten wurden und somit höhere Selektivitäten zu erwarten sind. Die H₂-, CO₂- und N₂-Permeation aller Membrane unterscheiden sich jeweils bis zu zwei Größenordnungen, wobei es je nach Messtemperatur auch deutliche Schwankungen bei Mehrfachmessung einer Membran gibt (z.B. DeVos [9]). Die höchste CO₂/N₂-Selektivität von 60 zeigt die von Tasi et. al. [11] veröffentlichte Membran. Die restlichen Membrane zeigen alle deutlich niedrigere CO₂/N₂-Selektivitäten, wobei hier deutlich ein Zusammenhang zwischen Messtemperatur und Höhe der Selektivität erkennbar ist (DeVos bei 80°C CO₂/N₂-Selektivität von 23 und bei 200°C CO₂/N₂-Selektivität von 9).

Tabelle 8: Material- und Leistungsdaten ausgewählter gradierter anorganischer Membrane mit unmodifizierter

SiO₂-Funktionsschicht. Mit (*) gekennzeichnete Werte wurden in Si-Einheiten umgerechnet.

Membran- werkstoff Referenz	Herstellungs- methode/ Membran- fläche	Mess- methode / Proben- anzahl	Messtemperatur [°C] / Differenzdruck [bar]	H ₂ - Permeation [mol/m ² *s*Pa]	CO ₂ - Permeation [mol/m ² *s*Pa]	N ₂ - Permeation [mol/m ² *s*Pa]	Selektivität
SiO ₂ DeVos [9]	Sol-Gel	Einzelgas	25/1	5,91*10 ⁻⁷	2,28*10 ⁻⁷	1,00*10 ⁻⁹	H ₂ /CO ₂ =3; CO ₂ /N ₂ =23
	Kalziniert	Dead-	25/3	4,72*10 ⁻⁷	-	9,00*10 ⁻⁹	-
	400°C ,Luft/ 11,95 cm ²	End 1 Probe	200/1 200/3	1,74*10 ⁻⁶ 1,73*10 ⁻⁶	2,31*10 ⁻⁷ -	2,70*10 ⁻⁸ -	H ₂ /CO ₂ =8 ; CO ₂ /N ₂ =9 -
SiO ₂ DeVos [9]	Sol-Gel	Einzelgas	100/2,5	2,56*10 ⁻⁷	1,10*10 ⁻⁸	-	H ₂ /CO ₂ =23
	Kalziniert	Dead-	100/3	2,60*10 ⁻⁷	1,30*10 ⁻⁸	-	H ₂ /CO ₂ =20
	600°C ,Luft/ 11,95 cm ²	End 1 Probe	200/2,5 200/3	4,15*10 ⁻⁶ 4,12*10 ⁻⁶	9,70*10 ⁻⁹ 1,10*10 ⁻⁸	- -	H ₂ /CO ₂ =43 H ₂ /CO ₂ =37
SiO ₂ mit Si-methyl- Precursor DeVos [10]	Sol-Gel	Einzelgas	100/0,5	2,22*10 ⁻⁶	4,84*10 ⁻⁷	2,52*10 ⁻⁷	H ₂ /CO ₂ =5; CO ₂ /N ₂ =2
	Kalziniert	Dead-	100/2	2,43*10 ⁻⁶	5,18*10 ⁻⁷	2,94*10 ⁻⁷	H ₂ /CO ₂ =20; CO ₂ /N ₂ =2
	600°C ,Luft/ 11,95 cm ²	End 1 Probe	200/0,5 200/2	2,06*10 ⁻⁶ 2,23*10 ⁻⁶	3,80*10 ⁻⁷ 4,05*10 ⁻⁷	2,33*10 ⁻⁷ 2,67*10 ⁻⁷	H ₂ /CO ₂ =43; CO ₂ /N ₂ =2 H ₂ /CO ₂ =37; CO ₂ /N ₂ =2
SiO ₂ Tasi [11]	Sol-Gel Kalziniert 440°C, Luft/ 17,28 cm ²	Einzelgas Cross- Flow 1 Probe	80/5	3,3*10 ⁻⁷ (*)	6,7*10 ⁻⁸ (*)	1,00*10 ⁻⁹ (*)	H ₂ /CO ₂ =5; CO ₂ /N ₂ =60
SiO ₂ Boffa [12]	Sol-Gel Kalziniert 500°C, Luft/ 11,95 cm ²	Einzelgas Dead- End 1 Probe	200/4	6,30*10 ⁻⁷	1,30*10 ⁻⁸	4,20*10 ⁻⁹	H ₂ /CO ₂ =46 CO ₂ /N ₂ =3
SiO ₂ Hauler [13]	Sol-Gel Kalziniert 500°C ,Luft/ 11,95 cm ²	Einzelgas	200/1,5	1,60*10 ⁻⁷	-	-	
		Dead-	200/4	1,72*10 ⁻⁸	-	-	
		End 6 Proben	200/4 200/4 200/2,5 200/2,5	1,30*10 ⁻⁸ 4,74*10 ⁻⁸ 2,68*10 ⁻⁸ 2,80*10 ⁻⁸	- 2,07*10 ⁻⁹ 1,42*10 ⁻⁹ 2,27*10 ⁻⁹	- - - -	H ₂ /CO ₂ =23 H ₂ /CO ₂ =19 H ₂ /CO ₂ =12
SiO ₂ Gopala- krishnan [14]	CVD Gegenstrom/ 34,56 cm ²	Einzelgas Dead- End 1 Probe	100/2 400/2	5,10*10 ⁻⁷ 7,00*10 ⁻⁷	9,00*10 ⁻⁸ 2,00*10 ⁻⁸	3,50*10 ⁻⁸ 1,50*10 ⁻⁸	H ₂ /CO ₂ =6; CO ₂ /N ₂ =3 H ₂ /CO ₂ =35; CO ₂ /N ₂ =1
		Einzelgas Dead- End 1 Probe	600/1	1,80*10 ⁻⁷	8,10*10 ⁻¹¹	-	H ₂ /CO ₂ = 2222
SiO ₂ Sea [16]	CVD TEOS CVD PTES CVD DPDES/ 2,36 cm ²	Einzelgas	200/1	2,20*10 ⁻⁷	3,30*10 ⁻¹⁰	5,00*10 ⁻¹⁰	H ₂ /CO ₂ =67; CO ₂ /N ₂ =1
		Cross- Flow	200/1	5,70*10 ⁻⁸	1,00*10 ⁻⁸	1,70*10 ⁻⁹	H ₂ /CO ₂ =6; CO ₂ /N ₂ =6
		je 1 Probe	200/1	5,00*10 ⁻⁷	3,30*10 ⁻⁸	7,90*10 ⁻⁹	H ₂ /CO ₂ =15; CO ₂ /N ₂ =4
SiO ₂ Araki [17]	HPCVD Gegenstrom/ 11,00 cm ²	Einzelgas Cross- Flow 1 Probe	300/2	5,00*10 ⁻⁸	-	-	H ₂ /CO ₂ = 1200

Tabelle 9 zeigt eine Auswahl von gradierten Membranen deren Funktionsschicht aus dotiertem SiO_2 bzw. aus mit organischen Stoffen modifizierten SiO_2 (sog. Hybrid- SiO_2) besteht. Die Dotierung erfolgte durch (Übergangs)metalle bzw. deren Oxide wie NiO [90] [13], Co_3O_4 [91] [13], ZrO_2 [92] und Al_2O_3 [93]. Als Ausgangsprekursor für die Hybrid SiO_2 -Membrane wurde 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (BTSE) verwendet [94] [95] [96]. Bei Hong et. al. [95] wurde zusätzlich mit Nb dotiert.

Die Modifikationen wurden in erster Linie zur Steigerung der hydrothermalen Stabilität der SiO_2 -Funktionsschicht vorgenommen. Die Zusammenstellung dient dem Vergleich zwischen unmodifizierten und modifizierten SiO_2 -Membranen.

Die höchste H_2/CO_2 -Selektivität von 1000 wurde von Battersby et. al. [91] veröffentlicht. Das SiO_2 -Sol war mit 25% Co_3O_4 dotiert. Diese Membran zeigte mit $6,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ eine sehr geringe H_2 -Permeation. Die von Hauler et. al. [13] veröffentlichten Co_3O_4 dotierten Membrane zeigten eine um eine Größenordnung höhere H_2 -Permeation und erreichten eine H_2/CO_2 -Selektivität von max. 78. Eine H_2/CO_2 -Selektivität von 593 wurde von Gu et. al. [93] erzielt. Hier handelt es sich um eine mit Al_2O_3 dotierte Membrane, die mittels CVD hergestellt wurde. Die mit ZrO_2 und NiO dotierten Membranen zeigten niedrigere H_2/CO_2 -Selektivitäten. Die von Hong et. al. [96] hergestellten Hybrid SiO_2 -Membrane erreichten H_2/CO_2 -Selektivitäten von bis zu 220, wobei hier eine deutliche Steigerung mit steigender Kalzinierungstemperatur zu erkennen war. Für die anderen beiden Hybrid SiO_2 -Membrane wurden keine H_2/CO_2 -Selektivitäten angegeben. Eine signifikant höhere CO_2/N_2 -Selektivität als die undotierten Membrane zeigte keine der aufgeführten Beispiele.

Tabelle 9: Material- und Leistungsdaten ausgewählter anorganischer modifizierter bzw. hybrid SiO₂-Funktionsschicht. Mit (*) gekennzeichnete Werte wurden in Si-Einheiten umgerechnet.

Membranwerkstoff Referenz	Herstellungsmethode/ Membranfläche	Messmethode	Messtemperatur [°C] / Differenzdruck [bar]	H ₂ - Permeation [mol/m ² *s*Pa]	CO ₂ - Permeation [mol/m ² *s*Pa]	N ₂ - Permeation [mol/m ² *s*Pa]	Selektivität
SiO ₂ dotiert mit 10% Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Xomeritakis [90]	Sol-Gel Kalziniert 300–500°C ,Vakuum/ 15,71 cm ²	Gasgemisch CO ₂ /N ₂ =10/90 Cross-Flow 4 Proben	25/1 25/1 25/1 25/1	- - - -	3,35*10 ⁻⁷ 2,31*10 ⁻⁷ 3,61*10 ⁻⁷ 4,37*10 ⁻⁷	- - - -	CO ₂ /N ₂ =22 CO ₂ /N ₂ =19 CO ₂ /N ₂ =16 CO ₂ /N ₂ =22
SiO ₂ dotiert mit 20% Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Xomeritakis [90]	Sol-Gel Kalziniert 300–500°C ,Vakuum/ 15,71 cm ²	Gasgemisch CO ₂ /N ₂ =10/90 Cross-Flow 1 Probe	25/1	-	4,10*10 ⁻⁷	-	CO ₂ /N ₂ =92
SiO ₂ dotiert mit 20% Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Hauler [13]	Sol-Gel Kalziniert 500°C, Luft/ 11,95 cm ²	Einzelgas Dead-End 4 Proben	200/2 200/4 200/1,5 200/2,5	1,33*10 ⁻⁷ 2,10*10 ⁻⁸ 2,16*10 ⁻⁷ 3,36*10 ⁻⁷	4,74*10 ⁻⁹ - 2,62*10 ⁻⁸ 3,90*10 ⁻⁸	- - 7,42*10 ⁻⁹ 3,22*10 ⁻⁹	H ₂ /CO ₂ =28 - H ₂ /CO ₂ =8; CO ₂ /N ₂ =4 H ₂ /CO ₂ =9; CO ₂ /N ₂ =12
SiO ₂ dotiert mit 25% Co ₃ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Battersby [91]	Sol-Gel Kalz. 600°C ,Luft und 500°C , H ₂ Co ₃ O ₄ reduziert/ 41,47 cm ²	Einzelgas Dead-End Je 1 Probe	100/1 250/1	5,00*10 ⁻¹⁰ 6,00*10 ⁻⁹	- -	- -	H ₂ /CO ₂ =70 H ₂ /CO ₂ =1000
SiO ₂ dotiert mit 30% ZrO ₂ Yoshida [92]	Sol-Gel Kalziniert 570°C, Luft/ 28,27 cm ²	Einzelgas Cross-Flow	300/1	1,70*10 ⁻⁷ (*)	8,80*10 ⁻⁹ (*)	4,00*10 ⁻⁹ (*)	H ₂ /CO ₂ =20; CO ₂ /N ₂ =2
SiO ₂ dotiert mit 20% Co ₃ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Hauler [13]	Sol-Gel Kalziniert 500°C ,Luft/ 11,95 cm ²	Einzelgas Dead-End 4 Proben	200/2,5 200/4 200/4 200/1,5	6,59*10 ⁻⁸ 3,09*10 ⁻⁸ 3,91*10 ⁻⁹ 2,72*10 ⁻⁷	8,44*10 ⁻¹⁰ - - 3,32*10 ⁻⁸	- - - 3,32*10 ⁻⁹	H ₂ /CO ₂ =78 - - H ₂ /CO ₂ =8; CO ₂ /N ₂ =10
SiO ₂ dotiert mit Al ₂ O ₃ Gu [93]	CVD 0,02 ASB TEOS/ 12,57 cm ²	Einzelgas Dead-End 1 Probe	600/2	1,60*10 ⁻⁷	2,70*10 ⁻¹⁰	-	H ₂ /CO ₂ =593
BTSE Kanezashi [95]	Sol-Gel Kalziniert 300°C, Stickstoff/-	Einzelgas Cross-Flow 4 Proben	200/1	8,27*10 ⁻⁶ 1,88*10 ⁻⁶ 5,67*10 ⁻⁶ 3,28*10 ⁻⁶	- - - -	- - - -	H ₂ /N ₂ = 9 - H ₂ /N ₂ = 23 H ₂ /N ₂ = 15
BTSE Kreiter [94]	Sol-Gel Kalz. 300°C, Stickstoff/ 40 cm ²	Einzelgas Dead-End 1 Probe	200/1	-	-	-	H ₂ /N ₂ =20
BTSE dotiert mit Nb Hong [96]	Sol Gel Kalz. 300°C 350°C 400°C 450°C 500°C Stickstoff/-	Einzelgas Dead-End Je 1 Probe	200/3 200/3 200/3 200/3 200/3	2,25*10 ⁻⁷ 1,85*10 ⁻⁷ 1,07*10 ⁻⁷ 9,70*10 ⁻⁷ -	2,20*10 ⁻⁸ 1,70*10 ⁻⁸ 1,90*10 ⁻⁹ 4,40*10 ⁻¹⁰ 4,61*10 ⁻⁸	- - - - -	H ₂ /CO ₂ = 10 H ₂ /CO ₂ = 11 H ₂ /CO ₂ = 56 H ₂ /CO ₂ = 220 -

In Abbildung 11 ist die H_2 -Permeation in Abhängigkeit der H_2/CO_2 -Selektivität (falls angegeben) für die in Tabelle 8 und Tabelle 9 aufgeführten Beispiele dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden im Fall von Mehrfachmessungen bzw. mehreren Proben die Ergebnisse mit der höchsten Selektivität ausgewählt.

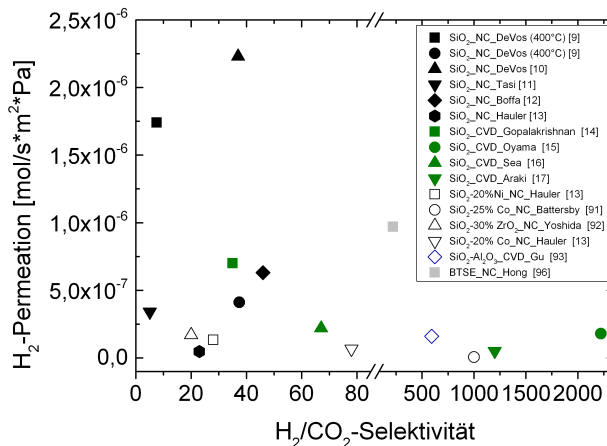


Abbildung 11: H_2 -Permeation in Abhängigkeit der H_2/CO_2 -Selektivität für eine Auswahl in der Literatur veröffentlichten SiO_2 -basierten Membranen.

NC=Nasschemisch hergestellt; CVD= Hergestellt über einen CVD-Prozess

Die umfassende Betrachtung aller ausgewählten Membranen zeigt, dass hohe H_2/CO_2 -Selektivitäten in der Regel mit geringen H_2 -Permeationsraten verbunden sind. Des Weiteren zeigt Abbildung 11, dass die ausgewählten SiO_2 -basierten Membranen im direkten Vergleich deutliche Unterschiede bzgl. der angegebenen H_2/CO_2 -Selektivität und H_2 -Permeation aufweisen. Einschränkend ist hier festzuhalten, dass dieser direkte Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Autoren, aufgrund der unterschiedlichen Mess- und Charakterisierungsbedingungen, nur bedingt möglich ist. Dotierte bzw. Hybrid SiO_2 -Membrane zeigen in der Regel schlechtere H_2 -Permeationsraten sowie schlechtere H_2/CO_2 -Selektivitäten.

Bezüglich der Reproduzierbarkeit können ebenfalls keine genauen Angaben gemacht werden, da zumeist nur Einzelproben gemessen wurden und die effektiv gemessene Membranfläche nicht angegeben wurde. Die hier angegebenen Flächen beziehen sich in der Regel auf die gesamte Probengröße, während die effektiv für die Messung verwendete Probenfläche nicht angegeben wird. Diese ist aufgrund der notwendigen Abdichtung, am Probenrand kleiner.

Die CO_2/N_2 -Selektivität ist stark von der Temperatur abhängig und kann daher nur bedingt verglichen werden.

3. Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung

3.1. Membranherstellung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist die gezielte Qualifizierung gradierter Membransysteme mit gasselektiver SiO_2 -Funktionsschicht. Dieser Typ von Membranen ist aktuell nicht bzw. nicht in der benötigten Qualität kommerziell erhältlich, wodurch eine eigene Herstellung nötig war. Die eigene Herstellung bietet darüber hinaus die Möglichkeit, gezielt Prozessschritte zu modifizieren und den Zusammenhang zwischen dem Herstellungsverfahren und den resultierenden Eigenschaften der Zwischen- bzw. Funktionsschichten zu ermitteln.

Als Ansatzpunkt dient die Herstellungsroutine, die im Rahmen der Doktorarbeit von Herrn Dr. Hauler [13] am IEK-1 entwickelt wurde.

Der grundlegende gradierte Membranaufbau setzt sich zusammen aus einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten und SiO_2 -Funktionsschichten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben am IEK-1 hergestellten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten zusätzlich zwei Typen von kommerziell erhältlichen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Bezüglich der Beschichtungsmethoden wurde der am IEK-1 etablierte horizontale Tauchbeschichtungsprozess durch Nachrüstung eine Computersteuerung optimiert, um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit war die Einführung und Qualifizierung des Tintenstrahldruckens, das erstmals erfolgreich für die Herstellung von SiO_2 basierten Gastrennmembranen eingesetzt wurde. Das Tintenstrahldrucken lässt große Vorteile hinsichtlich der Reproduzierbarkeit erwarten, da alle wesentlichen Verfahrensparameter definiert eingestellt und durch optische Analyse überwacht werden können. Weiter bietet es Vorteile in Bezug auf die Übertragbarkeit der Beschichtungsparameter auf großflächige, planare Substrate und ist vollständig in automatisierte Fertigungsstraßen integrierbar. Im Bereich der Solarzellenfertigung ist das Tintenstrahldrucken bereits ein etabliertes Verfahren [18].

3.1.1. Substrate

3.1.1.1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate aus eigener Herstellung

Ungradierte keramische Substrate wurden hausintern über eine kolloidale Filtration mit einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Suspension, bestehend aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver und 0,02 M wässriger HNO_3 hergestellt. Für die Herstellung von zehn Substraten wurden 210 g kommerzielles $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (AKP30: Partikelgröße 0,32 μm , Sumitomo, Tokyo, Japan) mit 210 g 0,02 M HNO_3 vermengt. Zur Homogenisierung und zum Aufbrechen von Agglomeraten wurde die Suspension für 15 min in einem Ultraschallbad-Desintegrator (Sonifier 450, Bronson) behandelt. Die erste Formgebung erfolgte anschließend durch 10 Glasnutschen mit einem

Durchmesser von 47 mm, in denen sich Membranfilter (ME 27, 0,8 μm , \varnothing 47 mm, Whatman GmbH, Dassel) befanden. Die Ränder der Glasnutschen wurden mit Vakuumschmiermittel (DOW CORNING®, high vacuum grease) gefettet, um die spätere Entfernung des Substratgrünlings zu erleichtern. Die Glasnutschen wurden jeweils mit 27 ml der Suspension gefüllt und die Flüssigkeit über eine Vakuumpumpe für die Dauer von 3 h durch den Membranfilter abgesaugt. Der resultierende Filterkuchen auf der Oberfläche des Membranfilters wurde über Nacht ohne weitere Evakuierung getrocknet und anschließend als Substrat-Grünkörper aus den Filternutschen entfernt.

Die abschließende Temperaturbehandlung fand in Luft statt und bestand aus folgenden Schritten:

1. Heizen von Raumtemperatur auf 100°C mit 0,7 K/min und Haltezeit bei 100°C für 30 min.
2. Heizen von 100-1100°C mit 2 K/min und Haltezeit bei 1100°C für 1 h.
3. Abkühlung mit 2 K/min von 1100°C auf Raumtemperatur.

Die gesinterten Substratrohlinge hatten einen Außendurchmesser von ca. 47 mm und eine Dicke von ca. 5 mm. Die Anpassung der Rohlinge auf die gewünschten Maße von 39 mm im Durchmesser und einer Dicke von ca. 2 mm wurde bei der Firma BeaTec GmbH durch Schleifen und Läppen durchgeführt. Am IEK-1 wurde eine der beiden Substratoberflächen mit dem Ziel, die Oberflächenqualität zu erhöhen weiterbearbeitet. Durch einen erneuten Schleifschritt wurde die Planparallelität der Oberfläche, bezogen auf den zur Politur eingesetzten Probenhalter, hergestellt und durch eine sukzessive Politur mit einer 6 μm und 3 μm Diamantpaste die gewünschte Oberflächenqualität erzeugt.

Um Rückstände aus dem Poliervorgang wie zum Beispiel lose Partikel zu entfernen, wurden die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate in einem Ultraschallbad zunächst mit Aceton für 2 min, danach mit Ethanol für 4 min gereinigt und mit einem faserfreien Reinraumtuch vorsichtig abgewischt. Zur Entfernung der verbliebenen Organik wurden die Substrate abschließend bei 800°C mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 5 K/min in Luft wärmebehandelt. Der Ofen für die Wärmebehandlung befand sich in einem Grauraum, so dass die fertig prozessierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate direkt in den angeschlossenen Reinraum der Klasse 1000 nach ISO3 gebracht werden konnten, wo sie bis zur Beschichtung gelagert wurden. Direkt vor Aufbringen der Zwischenschicht wurden die Substrate nochmals gründlich mit Stickstoff abgeblasen, um Staub- oder Fremdpartikel zu entfernen.

3.1.1.2. Kommerzielle $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate

Neben den am IEK-1 hergestellten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten wurden im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich zwei Typen von kommerziellen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten untersucht. Die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate der Firma Pervatech mit einem Durchmesser von 39 mm und einer Dicke von 2 mm wiesen ebenfalls keine Gradierung auf. Laut Hersteller wurde das gleiche $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver wie bei der eigenen Herstellung eingesetzt und ebenfalls ein kolloidaler

Filtrationsprozess verwendet. Weitere Details zum Herstellungsprozess sind nicht bekannt. Die Porengröße der Substrate wurde mit 80 nm angegeben [97]. Die am IEK-1 hergestellten α - Al_2O_3 -Substrate sowie die α - Al_2O_3 -Substrate von Pervatech zeigten aufgrund des gleichen Herstellungsverfahrens eine große Ähnlichkeit hinsichtlich Optik und Mikrostruktur.

Die α - Al_2O_3 -Substrate der Firma Atech waren bereits gradiert aufgebaut. Auf einem α - Al_2O_3 -Träger waren zusätzlich zwei α - Al_2O_3 -Suspensionsschichten aufgebracht. Der Träger wurde in einem Extrusionsverfahren hergestellt. Weitere Details zu dem Herstellungsprozess waren nicht bekannt. Die Substrate hatten einen Durchmesser von 39 mm und eine Dicke von 2,25 mm, die Porengröße der obersten Schicht wurde mit 50 nm angegeben [98]. Die Oberfläche der Substrate wies optisch eine deutlich höhere Rauheit als die α - Al_2O_3 -Substrate aus eigener Herstellung auf.

3.1.2. Sol-Gel-Synthesen

Sowohl für die Zwischenschichten als auch für die SiO_2 -Funktionsschichten wurden standardisierte Sol Synthesen verwendet. Um die gewünschte Porengröße einzustellen, kam für die Zwischenschicht ein kolloidales $\text{AlO}(\text{OH})$ -Sol zum Einsatz und für die Funktionsschichten ein polymeres SiO_2 -Sol.

Auf Modifikation und Dotierung der Sole wurde bewusst verzichtet, da der Fokus dieser Arbeit auf der Qualifizierung von Beschichtungs- und Charakterisierungsmethoden, sowie auf der Untersuchung der Eigenschaften von Membranen lag. Um diese Gesichtspunkte besser zu erschließen, wurde jeweils eine Synthese ausgewählt, die in der Literatur beschrieben und in der Praxis ausführlich erprobt wurde, um so die Wahrscheinlichkeit einer Fehlerquelle, die aus der Synthese her rührt, zu minimieren. Die erzielten Ergebnisse stellen eine solide Basis dar, die in Zukunft auf andere Sol-Gel-Beschichtungen übertragen werden kann.

3.1.2.1. $\text{AlO}(\text{OH})$ -Kollodialsol

Zur Herstellung der mesoporösen γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten wurde ein kolloidales $\text{AlO}(\text{OH})$ -Sol (Böhmit) verwendet. Die Synthese des Sols wurde erstmals von Leenaars [99] und Benes [100] beschrieben und wird laut gängiger Literatur häufig zur Herstellung der keramischen γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten gradiert Membrane verwendet [8].

Zu Beginn der Synthese wurden 0,5 mol Aluminium-tri-sec-butoxide (ATSB) unter starkem Rühren tröpfchenweise in 70 mol destilliertes Wasser gegeben. Zur Vermeidung einer Bildung von Bayerit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) fand die Reaktion bei einer Wassertemperatur von 90°C statt. Das bei der Reaktion entstehende Butanol wurde 3 Stunden lang bei 90°C unter Rühren vollständig abgedampft. Anschließend wurde die Suspension mit 65%-iger HNO_3 peptisiert, um einen pH-Wert von 2,5 bei 60°C einzustellen. Zur Stabilisierung und Homogenisierung wurde das Sol weiterhin bei 90°C über Nacht gerührt. Das auf Raumtemperatur abgekühlte Sol besaß schließlich einen pH-Wert von ca. 3,5.

Dem AIO(OH)-Sol wurde unmittelbar vor der Beschichtung Polyvinylalkohol (PVA) als sogenanntes DCCA (drying chemical controlling additive) zugegeben, mit dem Ziel das Beschichtungs- sowie das Trocknungsverhalten zu verbessern. Die Herstellung der PVA-Lösung bestand aus dem Auflösen von 4,5 g PVA-Pulver (Polyvinylalkohol, vollhydrolysiert; MW = 60.000 g/mol; Merck) in 150 ml 0,05 M HNO_3 bei 90°C für 3 h unter kontinuierlichem Rühren. Das volumetrische Mischverhältnis betrug $\text{PVA/AIO(OH)} = 2/3$.

Zur Entfernung von Agglomeraten und eventuell auftretender Kontamination mit Fremdpartikeln erfolgte eine Filtration des AIO(OH)-Sols sowie der PVA-Lösung vor dem Mischen jeweils mittels eines 0,8 μm Spritzenvorsatzfilters (Whatman, FP 30/0,8 CA).

3.1.2.2. SiO_2 -Polymersol

Eine reproduzierbare Herstellung von Polymersolen mit sehr kleinen Partikeln ($< 15 \text{ nm}$) ist nur unter konstanten Arbeitsbedingungen und hohen Reinlichkeitsstandards möglich. Daher erfolgte die Synthese des SiO_2 -Polymersols unter einer Argon-Atmosphäre in einer Glovebox (UNILAB, MBRAUN GmbH). Die Synthese basierte auf der säure-katalytischen Hydrolyse und Kondensation des Alkoxid-Prekursors Tetraethylorthosilikat (TEOS: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$). Hierzu wurde der Alkoxid-Prekursor TEOS (Aldrich) in wasserfreiem Ethanol (EtOH absolut, Aldrich) in einem Verhältnis von 1:17 (SiO_2 -Sol:EtOH) verdünnt und die Hydrolysereaktion durch einmalige Zugabe von Wasser gestartet. Während der einstufigen Hydrolysereaktion wurde der stark rührenden TEOS-Lösung eine $\text{H}_2\text{O/HNO}_3$ -Mischung tröpfchenweise mit 1,5 ml/min hinzugegeben. Um weitere Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von teilhydrolysierten Prekursorteilchen zu initiieren erfolgte anschließend eine Refluxierung des SiO_2 -Polymersols bei 60°C für 3h unter moderatem Rühren. Das klare SiO_2 -Polymersol wurde vor jedem Beschichtungsvorgang mit einem 0,8 μm Spritzenvorsatz (Whatman, FP 30/0,8 CA) zur Entfernung von eventuell auftretender Fremdkontamination gereinigt und anschließend mit EtOH in einem volumetrischen Verhältnis Sol/EtOH = 1/18 verdünnt. Die Verdünnung wurde vorgenommen, um eine resultierende kritische Schichtdicke nicht zu überschreiten. Die Konzentration des Sols lag somit bei ca. 0,1 mol/l.

3.1.3. Beschichtungsmethoden

Die Art und Durchführung des Beschichtungsprozesses hat einen zentralen Einfluss auf die resultierende Schichtqualität. Er ermöglicht die gezielte Einstellung wesentlicher Schichtparameter wie z.B. der Schichtdicke, birgt jedoch auch ein großes Risiko hinsichtlich des Einbringens von Schichtdefekten.

In dieser Arbeit wurde ein computergesteuertes horizontales Tauchverfahren sowie, erstmalig zur Erzeugung von mikroporösen SiO_2 -Funktionsschichten, ein Tintenstrahldruckverfahren eingesetzt.

3.1.3.1. Horizontales Tauchbeschichten

Das horizontale Tauchbeschichtungsverfahren ist die am IEK-1 etablierte Standardmethode für die Sol-Gel-Beschichtung planarer Substrate. In der Arbeit wurde es zur Beschichtung der unterschiedlichen α - Al_2O_3 -Substrate mit dem $\text{AlO}(\text{OH})$ -Sol und zum Auftragen des SiO_2 -Polymersols auf die mesoporösen γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten verwendet. Um die Wahrscheinlichkeit von Kontamination der Oberflächen und der Sole mit Fremdpartikeln zu minimieren wurde der Prozess in einem Reinraum der Klasse 1000 nach ISO3 durchgeführt. Der verwendete horizontale Tauchbeschichter (Fa. KSV NIMA Biolin Scientific, Espoo Finnland) ist in Abbildung 12 dargestellt.

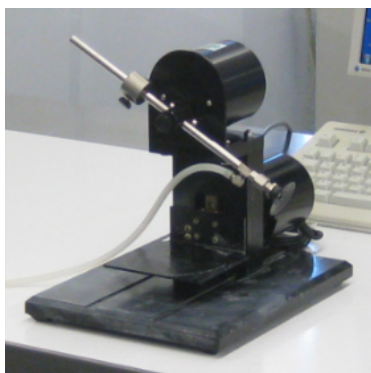


Abbildung 12: Aufnahme des horizontalen Tauchbeschichters der Fa. KSV NIMA.

Die jeweiligen Proben wurden mittels eines Saugnapfs durch Vakuum auf der Substratunterseite fixiert. Der Saugnapf befand sich am Ende eines Rotationsarmes der über einen Motor in Bewegung versetzt wurde, so dass sich die Probe in einem Halbkreis in horizontaler Richtung über das Sol-Gefäß bewegte. Der Abstand zwischen Probe und dem in einer Pertrischale befindlichen Sols wurde zuvor so eingestellt, dass die polierte Oberfläche der Probe vollständig Kontakt zum Sol hatte, sobald der Rotationsarm eine senkrechte Position einnahm (Abbildung 13).

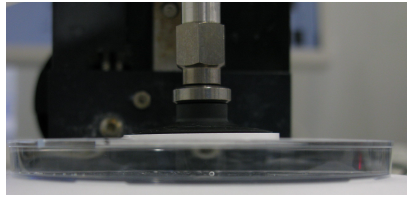


Abbildung 13: Momentaufnahme einer Probe, die durch den Rotationsarm in Kontakt mit dem Sol gebracht wurde.

Nach einer definierten Haltezeit in dieser Position erfolgte eine Bewegung des Rotationsarms in die entgegengesetzte Richtung, wodurch die Probe mit definierter Rotationsgeschwindigkeit aus dem Sol austauchte. Während dieser Bewegung fand die eigentliche Beschichtung statt, da beim Herausziehen aufgrund von Adhäsions- und Kapillarkräften ein dünner Film des Sols auf der Oberfläche zurückblieb. Nachdem der Rotationsarm seine Ausgangsposition wieder erreicht hatte, wurde das Vakuum durch Abschalten der Pumpe gelöst, und die Probe konnte entnommen werden.

Die Steuerung des Rotationsarms erfolgte entweder durch ein manuell zu bedienendes Potentiometer oder durch eine Computersteuerung mit entsprechender Software (Nima DC 5.4.vi). Letztere ermöglichte durch entsprechende Programmierung eine exakte Wiederholung des Beschichtungsvorgangs hinsichtlich Rotationsgeschwindigkeit und Eintauchdauer.

Die Rotationsgeschwindigkeit betrug für alle Sole beim Ein- und Austauchen 600 mm/min. Die Haltezeiten waren für das $\text{AlO}(\text{OH})$ -Sol 10 s bzw. für das SiO_2 -Sol 5 s. Im manuellen Betrieb wurden Geschwindigkeit und Haltezeit mittels einer Stoppuhr ermittelt.

Nach dem Beschichtungsprozess wurden die Proben in einer Edelstahlbox unter konstanten Raumbedingungen (21°C , 30-40% Feuchte) für ca. 15 min gelagert, bis sie wärmebehandelt wurden.

3.1.3.2. Tintenstrahldrucken

Zur Beschichtung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten mit SiO_2 -Sol wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals ein Tintenstrahldruckverfahren verwendet. Eingesetzt wurde ein kommerzieller, speziell für industrielle Anwendungen entwickelter Tintenstrahldrucker Pixdro LP50 (Fa. Roth & Rau B.V., Eindhoven, Niederlande). Abbildung 14 zeigt den schematischen Aufbau dieses Druckers.

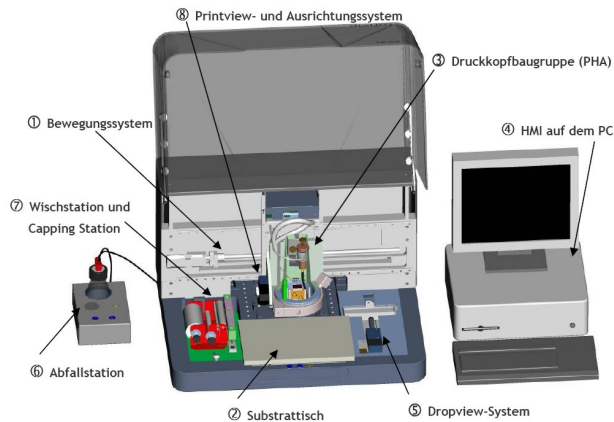


Abbildung 14: Schematische Darstellung des piezoelektrischen Tintenstrahldrucker Pixdro LP50 der Firma Roth & Rau B.V. [101].

Für die Beschichtungen mit SiO_2 -Sol wurde ein piezoelektrischer Druckkopf vom Typ Spektra 128 SE (Fa. FUJIFILM Dimatix Inc., Santa Clara, USA) eingesetzt, der auf einem „drop on demand“-Verfahren (DOD) basiert (vgl. Abschnitt 2.2.1.3). Dieser Druckkopf verfügte über 128 in einer Reihe angeordnete Düsen. Der Düsenquerschnitt lag bei ca. $35\ \mu\text{m}$, wobei die Mittelpunkte der einzelnen Düsen im Abstand von $0,508\ \text{mm}$ angeordnet waren. Jede Düse war mit einem separaten Piezoaktuator ausgestattet. Die Tropfenerzeugung erfolgte über die an den Piezoaktuatoren anliegende Spannung, wobei die Frequenz der Kontraktion und die jeweilige Zeitdauer des Spannungsimpulses separat eingestellt wurden. Der Druckkopf war zusammen mit dem Tintenzufuhrsystem und entsprechenden Steuerungsanschlüssen in einer Druckkopfbaugruppe integriert. Durch die modulare Bauweise konnte der Druckkopf zur Reinigung entfernt werden (Abbildung 15).

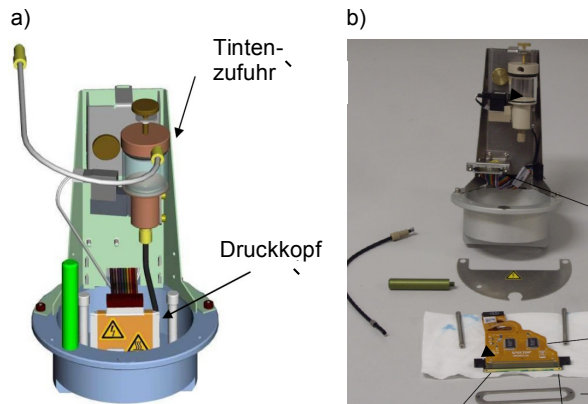


Abbildung 15: Druckkopfbaugruppe des Tintenstrahldruckers Pixdro LP 50:

a) Schematische Darstellung [101] und b) Photo der Druckbaugruppe mit demontiertem Druckkopf.

Das integrierte Tintenbehältnis hatte ein Fassungsvermögen von ca. 15 ml. Ein unkontrollierter Austritt des Sols durch die Düsen wurde durch ein im Tintenbehältnis aufgebautes Vakuum unterbunden. Diese einzustellenden Parameter wirkten sich maßgeblich auf das Tropfenvolumen sowie die Tropfengeschwindigkeit und somit auf das erzeugte Druckbild aus. Die Probe wurde auf dem Substrattisch montiert und der Druckkopf in einer X-Y-Bewegung über die Probenoberfläche geführt. Hierbei führte die Druckkopfbaugruppe durch eine entsprechende Bewegungseinheit die Bewegung in horizontaler Richtung (X-Achse) aus, wohingegen die Bewegung in vertikaler Richtung (Y-Achse) von dem Substrattisch mit definierter Geschwindigkeit und Beschleunigung ausgeführt wurde. Der Abstand der Druckkopfbaugruppe (Z-Achse) sowie der Verkippungswinkel des Druckkopfes konnte durch einen Stellmotor variiert werden. Zur Überprüfung des Tropfenvolumens stand ein sogenanntes „Dropview“-System zur Verfügung, das durch eine Kamera in Kombination mit einer gepulsten LED Standbilder des Tropfens erzeugen konnte (Abbildung 16).

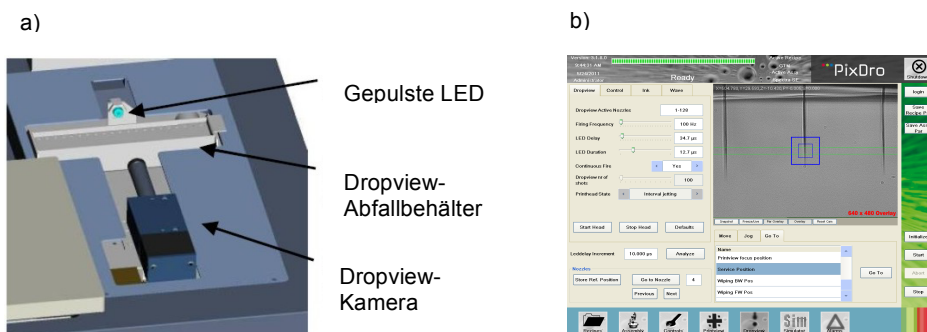


Abbildung 16: Dropview System des Tintenstrahldrucker Pixdro LP50:

a) Schematische Darstellung des Aufbaus aus Kamera, gepulster LED und Abfallbehälter [101]. b) Standbild eines versprühten Tropfens in der Software des Druckes.

Dieses System wurde außerdem dazu benutzt, die Funktionstüchtigkeit der einzelnen Düsen zu überprüfen. Der Drucker wurde durch einen PC mit entsprechender Software (LP50HMI v.3.1.8.0 Fa. Roth & Rau B.V., Eindhoven, Niederlande) gesteuert. Der gewählte Parametersatz konnte in einer Datei hinterlegt und entsprechend wieder verwendet werden. Für die Festlegung eines geeigneten Parametersatzes wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Drobowlony [102], die Tropfencharakteristik (Volumen und Geschwindigkeit) in Abhängigkeit zu der an den Piezoaktuatoren anliegende Spannung, der Frequenz der Tropfenerzeugung, dem im Tintenbehältnis bestehenden Unterdruck und der Impulsdauer mittels des Dropview Systems untersucht. Diese Parameter wurden jeweils im Rahmen ihrer maximalen und minimalen Werte variiert, wobei die Grundeinstellungen für die nicht veränderten Parameter konstant gehalten wurden. Tabelle 10 zeigt den Variationsbereich und die Grundeinstellung der Parameter.

Tabelle 10: Variationsbereich und Grundeinstellung der Parameter die einen direkten Einfluss auf die Tropfencharakteristik beim Tintenstrahldrucken haben.

	Variationsbereich	Grundeinstellung
Spannung [V]	0 - 120	100
Frequenz [Hz]	0 - 10.000	300
Unterdruck [mbar]	0 - -39	-26
Impulsdauer 1/x/1 [μ s]	0 - 20	5

Zur Durchführung dieser Untersuchung wurde eine Mischung aus 50m-% Propionsäure und 50m% 1-Butanol verdruckt.

Die Auswahl der eingesetzten Druckparameter anhand dieser Untersuchung erfolgt unter dem Gesichtspunkt, Tropfen mit möglichst hohen Tropfenvolumen und einer möglichst hohen Tropfengeschwindigkeit zu erzeugen. Hintergrund hierfür war die Überlegung, dass so ausreichend Sol zur Erzeugung der Schicht aufgetragen wird und durch die hohe Geschwindigkeit die Spreitung der Tropfen maximiert und so eine homogenere Schicht resultiert. Außerdem sollten bevorzugt Parameter ausgewählt werden die in einem möglichst weiten Bereich konstant waren, um so ein großes Prozessfenster bei dem Transfer zu anderen Druckanwendungen zu ermöglichen.

Abbildung 17 zeigt die Abhängigkeit des Tropfenvolumens und der Tropfengeschwindigkeit für die jeweilige Variation der Parameter.

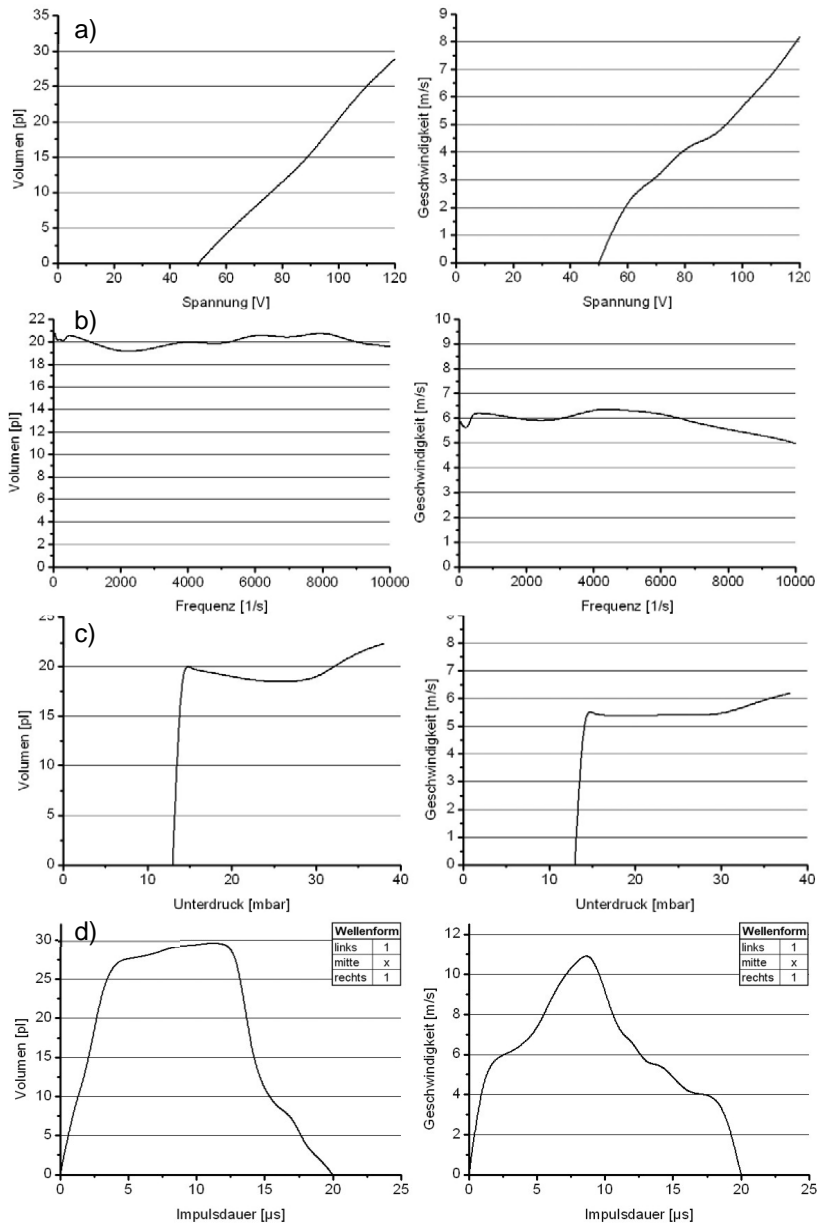


Abbildung 17: Tropfenvolumen und Tropfengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Variation der Spannung (a), der Frequenz (b), des Unterdruckes (c) und der Impulsdauer.

Mit steigender Spannung an den Piezoaktuatoren nahm das Tropfenvolumen sowie die Tropfengeschwindigkeit stetig zu (Abbildung 17-a), ab einer Spannung von ca. 100 V wurde eine Tropfengröße von über 20 pl und eine Tropfengeschwindigkeit von über 6 m/s erreicht. Die Frequenz (Abbildung 17-b) zeigte einen weniger stark ausgeprägten Einfluss, auf beide Parameter. Bei einem Werte von ca. 2000 Hz und 7000 Hz zeigte sich eine leichte Abnahme des Tropfenvolumens und der Tropfengeschwindigkeit, was auf Kavitationseffekte innerhalb der Düsen zurückzuführen war. Bei niedrigeren Frequenzen (bis ca. 100 Hz) wurde dieses Verhalten nicht beobachtet, wobei die Tropfengeschwindigkeit hier bei über 20 pl lag. Die Variation des Unterdruckes (Abbildung 17-b) zeigte ein konstantes Verhalten der untersuchten Tropfenparameter bei einem Wert zwischen -24 und 30 mbar (Abbildung 17-c). Bei einer Impulsdauer von 8 μ s wurde ein Maximum der Tropfengeschwindigkeit beobachtet (Abbildung 17-d). Basierend auf diesen Untersuchungen wurden die in Tabelle 11 verzeichneten Parameter zur Herstellung der SiO₂-Funktionsschichten in dieser Arbeit verwendet.

Tabelle 11: Verwendete Druckparameter zur Herstellung von SiO₂-Funktionsschichten.

Parameter	Gewählte Einstellung
Aktive Düsen	1-128
Angelegte Spannung [V]	100,00
Frequenz [Hz]	80,000 [Hz]
Impulsdauer Anstieg/Haltezeit/Abstieg [μ s]	1/8/1
Unterdruck im Tintenbehältnis [mbar]	-26,00
Druckrichtung	bi-directional (Druck erfolgt bei der Auf- und Abwärtsbewegung)
Druckgeschwindigkeit [mm/s]	300,00
Beschleunigung in Y-Richtung (Substrattisch) [mm/s ²]	1200,000
Geschwindigkeit in Y-Richtung (Substrattisch) [mm/s]	250,000
Startkoordinaten für den Druck (bezogen auf den Nullpunkt des Bewegungssystems)	X=12,742; Y=133,626 Z=1,700;
Winkelverkipfung gegenüber Subtrattisch [°]	2

Für die Parameter Druckrichtung, Druckgeschwindigkeit, Beschleunigung bzw. Geschwindigkeit in Y-Richtung und die Winkelverkipfung wurden vom Hersteller empfohlene Einstellungen verwendet, da der Einfluss dieser Parameter im Vergleich zu den anderen geringfügiger ist.

Verdruckt wurde das im Abschnitt 3.1.2.2 beschriebene SiO₂-Polymersol. Im Unterschied zu der Beschichtung mittels horizontaler Tauchbeschichtung wurde das SiO₂-Sol vor dem Druck anstelle von Ethanol, mit 1-Propanol (Aldrich) in einem Verhältnis von SiO₂-Sol/1-Propanol = 1/9 verdünnt. Der Austausch des Lösungsmittels war notwendig, da das ursprünglich zur Verdünnung verwendete Ethanol aufgrund seines hohen Dampfdruckes und der damit

verbundenen zu raschen Verdampfung nicht verdruckt werden konnte. 1-Propanol wurde als Ersatz gewählt, da der molekulare Durchmesser mit 4,7 Å nur geringfügig von dem von Ethanol (4,3 Å) abweicht und so ein negativer Einfluss auf die entstehende Porenstruktur nicht zu erwarten war. Die Überprüfung des Tropfenvolumens mittels des Dropview-Systems ergab ein durchschnittliches Volumen von 20 pl und eine durchschnittliche Geschwindigkeit von 7 m/s pro Tropfen, wenn die in Tabelle 11 gezeigten Parameter verwendet wurden.

Der Druckvorgang erfolgte in Y-Richtung unter einem Verkippungswinkel von 2°, wobei sowohl bei der Aufwärts- und Abwärtsbewegung gedruckt wurde (bi-directional). Aus diesem Verkippungswinkel resultiert eine leichte Überlappung der gedruckten Bahnen.

Als digitale Druckvorlage wurde ein gefülltes Quadrat mit der Kantenlänge von 42 mm gewählt. Das jeweilige α - Al_2O_3 -Substrat, mit zuvor mittels Tauchbeschichtung aufgetragener und wärmebehandelter γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht (\varnothing 39 mm), wurde auf dem Substrattisch so positioniert, dass es sich in der Mitte des Druckbereiches befand. Dadurch wurde über den Trägerrand hinaus gedruckt, so dass eine vollständige Beschichtung des Trägers sichergestellt war.

Der Drucker wurde für die Zeit in der kein Druckvorgang erfolgte mit 1-Propanol durchgehend gespült. Vor jedem Druckvorgang wurden die Düsen mehrfach mit einer integrierten Spülfunktion gereinigt und mit einem Mikrofasertuch manuell abgewischt. Konnten Verstopfungen von einzelnen Düsen auf diese Weise nicht entfernt werden, wurde der Druckkopf aus der Druckkopfbaugruppe ausgebaut und in einem Ultraschallbad gereinigt. Ein Druckvorgang dauerte pro Träger ca. 2 min. Nach Abschluss des Druckvorganges wurde die Probe für 30 min in einer Edelstahlbox gelagert und im Anschluss in einem Schnellheizofen (RTP; engl.: rapid thermal processing) wärmebehandelt.

Laut Hersteller ist der verwendete Tintenstrahldrucker nicht explizit für die Anwendung in Reinräumen konzipiert. Es ist keine gesonderte Absaugung vorhanden, die überschüssiges Lösungsmittel oder gelöste Partikel entfernt. Aus diesem Grund, wurde der Tintenstrahldrucker in einem Labor außerhalb des Reinraumes betrieben. Der mögliche Einfluss auf die erzeugten Schichten wird im Kapitel 4.4.4 diskutiert.

3.1.4. Wärmebehandlung der Sol-Gel-Schichten

Die durchgeführte Wärmebehandlung der Sol-Gel-Schichten kombinierte einen Trocknungs- und Kalzinierungsschritt und erfolgte jeweils im Anschluss an jeden Beschichtungsschritt. Die Mehrfachbeschichtung und -wärmebehandlung verfolgte das Ziel evtl. auftretende Defekte in der zuerst aufgetragenen Schicht durch weitere Beschichtungen zu überdecken und die Schichtdicke zu erhöhen bzw. gezielt zu variieren. Im Fall der mesoporösen γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten wurde der Zyklus zweimal wiederholt. Bei der Herstellung der SiO_2 -Funktionsschichten mittels Tauchbeschichtungen erfolgte eine zweifache bzw. vierfache Wiederholung und bei der Herstellung mittels Tintenstrahldrucken eine dreifache Durchführung. Die Wärmebehandlung erfolgte in einem Ofen des Typs L5/11/P320 (Fa. Nabertherm GmbH, Lillenthal/Bremen).

3.1.4.1. γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten

Die aufgetragenen $\text{AlO}(\text{OH})$ -Filme wurden ausgehend von 20°C mit einer Aufheizrate von 1 K/min auf die Kalzinierungstemperatur von 600°C in Luft aufgeheizt und für 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde mit einer Abkühlrate von 1 K/min auf 20°C abgekühlt.

Durch die Wärmebehandlung des abgeschiedenen $\text{AlO}(\text{OH})$ -Films wandelte sich dieser in eine poröse Oxidschicht um. Bei dieser Temperatur liegt die Oxidschicht in der γ - Al_2O_3 -Modifikation vor [103].

3.1.4.2. SiO_2 -Funktionsschichten

Die SiO_2 -Filme wurden nach dem horizontalen Tauchbeschichtungsprozess standardmäßig bei 500°C für 3h mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 1 K/min in Luft wärmebehandelt.

Die mittels Tintenstrahldrucken hergestellten SiO_2 -Filme wurden in einem Schnellheizofen des Typs XREACT (Fa. Xerion Advanced Heating Ofentechnik GmbH, Freiberg) wärmebehandelt. Der Einsatz von Halogenlampen ermöglichte in dieser Anlage Aufheizraten bis zu 60 K/s. Die Untersuchung der Kombination aus vergleichsweise schnellen Beschichtungsverfahren und beschleunigter Wärmebehandlung war in Bezug auf die Bewertung einer industriellen Herstellung von großem Interesse.

Der Heizprozess des Schnellheizofens erfolgte mit einer Aufheizrate von 1 K/s auf 500°C in technischer Luft (20,5% O_2 in N_2). Nach einer Haltezeit von 5 min wurden die Halogenlampen ausgeschaltet, und es erfolgte eine Abkühlung mit ca. 20 K/min. Durch diesen Prozess wurde die Dauer der Wärmebehandlung der SiO_2 -Schichten von 19 h auf unter 1 h reduziert.

3.2. Analytische Methoden

Zur Beurteilung und gezielten Optimierung von keramischen Membranen ist eine umfassende Charakterisierung notwendig. Insbesondere für den industriellen Einsatz sind die Selektivität und Permeation des gesamten gradierten Systems von Interesse. Für eine gezielte Optimierung dieser beiden Faktoren muss neben den Eigenschaften der selektiven Funktionsschicht auch der Einfluss des Trägers und der Zwischenschichten auf das System qualifiziert werden. Aufgrund der unterschiedlichen Werkstoffe und verschiedenen mikrostrukturellen Eigenschaften der Membrankomponenten kamen im Rahmen dieser Arbeit jeweils ausgewählte Methoden zum Einsatz, die speziell für die untersuchten Schichten geeignet waren. Das Ziel war es aus, dem Vergleich der Charakterisierungsergebnisse Korrelationen herzustellen und durch Kombination der gewonnen Informationen Rückschlüsse auf mögliche Optimierungsparameter für das gesamte System zu ziehen.

3.2.1. Sol-Charakterisierung

Wie im Abschnitt 3.1.2 beschrieben, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein $\text{AlO}(\text{OH})$ -Kollodialsol und ein SiO_2 -Polymersol eingesetzt. Beide Sole sind in der Literatur ausführlich beschrieben und die Synthesen sind in der Praxis erprobt.

Zur Kontrolle wurden die hergestellten Sole direkt nach der Synthese und nach längerer Lagerung (>5 Tage) mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. Die Überprüfung der resultierenden Partikelgröße diente der Kontrolle des korrekten Syntheseverlaufs und als zeitliche Qualitätskontrolle für den Einsatz des Sols auch nach längerer Lagerung.

Bei der dynamischen Lichtstreuung, wird das Licht eines Lasers an Partikeln der Suspension gestreut und das Streulicht analysiert. Bestimmt wird der hydrodynamische Radius von Molekülen. Dieser hydrodynamische Molekülradius entspricht dem einer hypothetischen festen Kugel, die in einer Flüssigkeit dieselben Diffusionseigenschaften besitzt wie ein durch den hydrodynamischen Radius beschriebenes Modellteilchen. Wenn Lichtstrahlen auf kleine Partikel in einer Flüssigkeit treffen, wird das Licht diffus in alle Richtungen gestreut. Die gestreuten Lichtwellen interferieren untereinander. Da sich die Abstände der Streuzentren durch die Brownsche Molekularbewegung der Partikel ändern, führt diese Interferenz zu kleinen Fluktuationen in der Streuintensität. Aus dem zeitlichen Verlauf dieser Fluktuationen lässt sich die Geschwindigkeit ermitteln, mit der sich die Teilchen bewegen. Unter Verwendung der Geschwindigkeit kann ein Diffusionskoeffizient gebildet werden, mit dem man bei bekannter Flüssigkeitsviskosität auf die Größenverteilung der vorhandenen Partikel schließen kann. Der erfassbare Partikelgrößenbereich liegt zwischen 1 nm und 1 μm [104].

Die Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung der $\text{AlO}(\text{OH})$ -Kollodialsol und SiO_2 -Polymersol erfolgte mithilfe des Messgerätes HORIBA LB-550 (Fa. Retsch Technology, Haan). Abbildung 18 zeigt die Partikelgrößenverteilung zweier Sole.

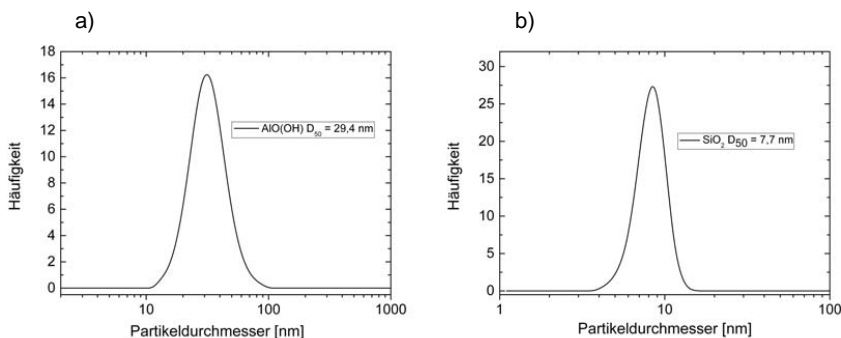


Abbildung 18: Partikelgrößenverteilung: a) $\text{AlO}(\text{OH})$ -Kollodialsol b) SiO_2 -Polymersol.

Der D_{50} -Wert der Partikelgrößenverteilung für das gemessene $\text{AlO}(\text{OH})$ -Kollodialsol lag bei 29,4 nm und der D_{50} -Wert des gemessenen SiO_2 -Polymersols lag bei 7,7 nm. Diese beiden Werte lagen im Rahmen früher durchgeführter Messungen [13] und wurden daher als Referenz verwendet. Synthetisierte Sole, die eine Abweichung von größer als 10 % von

diesen Werten aufwiesen, wurden nicht zur Beschichtung eingesetzt.

3.2.2. Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie ist ein Analyseverfahren zur Bestimmung verschiedener quantifizierbare Materialeigenschaften von porösen Werkstoffen, wie der Porengrößenverteilung, dem Gesamtporenvolumen, der inneren Oberfläche, der Schüttdichte und der absoluten Dichte. Zur Bestimmung dieser Messgrößen wird in einem Porosimeter (unter Vakuum) Quecksilber, als nichtbenetzende Flüssigkeit, unter hohem Druck in die Poren des porösen Materials gepresst. Die Washburn-Gleichung [105] (Formel 3-1) gibt den Zusammenhang zwischen dem benötigten Druck und dem Porenradius des zu infiltrierenden Materials für zylindrische Poren wieder.

$$P = \frac{-4\sigma \cos\theta}{d} \quad (3-1)$$

P : Druck der Flüssigkeit [Pa]

σ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit [N/m]

θ : Kontaktwinkel der Flüssigkeit [°]

d : Porendurchmesser [m]

Durch definierte stufenweise Erhöhung des Druckes und Messung des Volumens des infiltrierten Quecksilbers, kann auf eine Porengrößenverteilung des porösen Materials geschlossen werden. Auf die gesamte Porosität lässt sich aus dem maximalen Volumen des Quecksilbers, das die Probe infiltriert hat, schließen [106]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Quecksilberporosimetrie zur Bestimmung der Porosität von makroporösen α - Al_2O_3 -Substraten verwendet. Hierzu wurden ca. 1 x 1 cm kleine Stücke präpariert die entsprechend untersucht wurden. Die Messungen erfolgten an den Anlagen Pascal 140 und Pascal 440 (Fa. FISON Instruments plc., Ipswich, United Kingdom)

3.2.3. Permporosimetrie

Die Charakterisierung von porösen Schichten mittels Permporosimetrie basiert auf einer Permeationsmessung und der gleichzeitigen gezielten Verblockung der Poren über den Mechanismus der kapillaren Kondensation (vgl. Abschnitt 2.3.1). Die Verblockung wird durch stufenweises Befeuchten des durch die Schicht permeierenden Trärgases herbeigeführt. Die kapillare Kondensation des Feuchtemediums beginnt ausgehend von den kleinsten Poren und kann für Poren der Größenordnung 2 – 50 nm durch die Kelvingleichung (Formel 2-8) beschrieben werden. Aufgrund dieser Einschränkung hinsichtlich des zulässigen Messbereichs wurde die Methode in dieser Arbeit ausschließlich zur Charakterisierung der mesoporösen γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten verwendet.

Die Versuche wurden auf einer kommerziell erhältlichen Anlage, hergestellt vom

Hermsdorfer Instituts für Technische Keramik e.V. (HITK, seit 2010 zugehörig zum Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS), durchgeführt. Die Anlage war ursprünglich für die Charakterisierung von tubularen Membranen vorgesehen und wurde im Zuge dieser Arbeit für die Messung von planaren Membranen mit dem Durchmesser von 39 mm umgerüstet. Die Dichtung innerhalb des Modules, erfolgte mittels eines O-Rings (Viton) mit einem Innendurchmesser von 26 mm, woraus sich die effektive Messfläche von $5,3 \text{ cm}^2$ ergab. Abbildung 19 zeigt den schematischen Aufbau dieser Anlage.

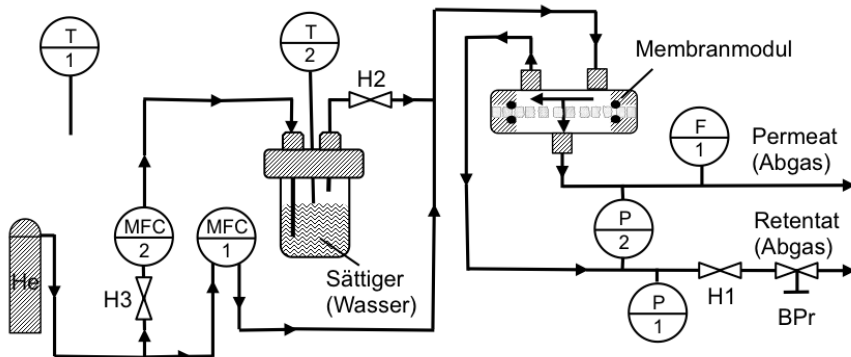


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Permporosimetrieanlage (Erläuterung im folgenden Text):

MFC 1 und 2: Gasflussregler 1179B MKS Instruments

T 1 und 2: Temperaturfühler mit Digitalthermometer GSG GmbH

H1 – H3: Absperrventile B.E.S.T. GmbH;

P1: Absolutdruckaufnehmer Baraton 722 B 14 MKS Instruments

P2: Differenzdruckaufnehmer Baraton 226 A A13 MKS Instruments

F1: Flussmesser ADM 2000 Duratec GmbH

BPr: Druckregelventil GO SBPR-1A11D Hoke GmbH

Die Permporosimetrieanlage konnte in zwei Modi betrieben werden. Um die He-Trockengaspermeation durch die eingebaute Probe zu messen, wurden die Absperrventile (H1, H2 und H3) geschlossen und am Gasflussregler (MFC1) der He-Gasstrom eingestellt (Dead-End-Modus). Der Wert des He-Gasstroms wurde hier immer in Abhängigkeit der Membran gewählt, mit dem Ziel den gleichen Druck bei unterschiedlichen Messungen zu erzeugen. Das Gas gelangte durch ein Rohrleitungssystem in das Membranmodul, und entsprechend des Strömungswiderstandes der eingebauten Membran bildete sich ein Differenzdruck zwischen Feed- und Permeat-Seite (Atmosphärendruck) aus. Der resultierende He-Gasstrom auf der Permeat-Seite wurde mittels des Flussmessers (F1) gemessen. Aus der zuvor gemessenen Membranfläche sowie des am Differenzdruckaufnehmer (P2) aufgenommenen Differenzdrucks konnte die He-Trockengaspermeanz der Membran bestimmt werden. Diese Messung diente in erster Linie der Evaluierung von Messparametern für die folgende Permporosimetriemessung.

Zur Durchführung dieser Messung wurde zunächst das Absperrventil (H1) geöffnet. Die Anlage befand sich dadurch in einem Cross-Flow ähnlichen Betriebsmodus. Der durch den Gasflussregler MFC1 geregelte He-Gasstrom konnte so die Membran überströmen und über das Druckregelventil (BPr) als Retentat abgeführt werden. Um eine Permeation des Gases durch die Membran einzustellen, wurde der Retentat-Strom durch das Druckregelventil BPr begrenzt, so dass sich ein Differenzdruck zwischen Feed- und Permeat-Seite einstellte. Als Differenzdruck wurde stets der Wert des Differenzdruckes gewählt, der sich bei der Messung der He-Trockengaspermeanz im Dead-End-Modus einstellte. Dadurch entsprach der mit dem Flussmesser (F1) gemessene He-Gasstrom auf der Permeat-Seite dem zuvor gemessenen He-Gasstrom in der Trockengaspermeationsmessung, und nicht permeiertes Gas auf der Feed-Seite wurde abgeführt. Ausgehend von diesen Einstellungen wurden anschließend die Absperrventile (H2 und H3) geöffnet. Ein Teil des He-Gasstromes konnte so mittels des Gasflussreglers (MFC2) geregelt werden. Dieser Anteil wurde durch eine mit Wasser befüllte Sättigerflasche geleitet, wodurch hinter der Sättigerflasche ein vollständig mit Wasserdampf gesättigtes Gas (100% Feuchte) entstand. Die Wassertemperatur wurde mit dem Temperaturfühler (T2) gemessen und lag stets im Bereich von 20 – 25 °C (abhängig von der Raumtemperatur). Zur Erzeugung von definierten Befeuchtungsstufen wurde das vollständig gesättigte Gas mit einem vollständig trockenen Gasstrom (MFC1) hinter dem Absperrventil (H2) zusammengeführt. Entsprechend der Anteile der Gasströme konnte so ein Gasstrom mit definierter Feuchte in das Membranmodul geleitet werden. Entsprechend der Porengrößenverteilung der untersuchten Membran setzte die kapillare Kondensation des Wasserdampfes ab bestimmten Feuchtegehalten des Trägergases ein. Diese gezielte Verblockung führte zu der Abnahme des Gasstromes durch die Membran, der mit dem Flussmesser (F1) gemessen wurde. Der Differenzdruck blieb dabei gleich, da durch die Retentatableitung das Gas, das aufgrund der Verblockung der Poren nicht durch die Membran permeieren konnte, kontinuierlich abgeführt wurde.

Die Steuerung der Anlage und die Aufnahme der Messwerte erfolgte durch einen angeschlossenen Computer mit entsprechender Software (Permporosimetrie Messprogramm V 1.0). In dieser Software waren die für die weitere Auswertung benötigten Parameter hinterlegt. Durch zusätzliche Eingabe der gemessenen Membranfläche (5,03 cm²) und der Temperatur des Befeuchtungsmediums (T2) sowie unter Verwendung der aufgezeichneten Flussmessungen (F1) und Differenzdrücke (P2) wurde die aktuelle Permeation durch die Membran und der theoretische Kelvinradius, bei dem eine Verblockung bei bestimmten Feuchtegehalt eintritt, berechnet. Durch eine graphische Darstellung war es möglich, die Abnahme der Permeation mit steigender Befeuchtungsstufe direkt zu verfolgen. Die Regelung der Massenflussregler (MFC1 und MFC2) erfolgte ebenfalls durch den Computer. Ausgehend von einem konstanten Gesamtstrom beider Gasflüsse von 1000 sccm, wurden sukzessive das Verhältnis der Gasflüsse durch die beiden Massenflussregler angepasst und der Feuchtegehalt in 5%-Schritten von 5% auf 100% Feuchte erhöht. Eine Feuchte von 5% wurde zum Beispiel durch eine Mischung von 950 sccm trockenen Gas und 50 sccm befeuchteten Gas erreicht. Als Kriterium für den Sprung zu der nächsten Befeuchtungsstufe diente die Abweichung aufeinanderfolgender

Permeationswerte. Die Erhöhung des Feuchtegehaltes fand immer dann automatisch statt, wenn 10 aufeinanderfolgende Messwerte der Permeation (gemessen alle 2 s) eine Abweichung kleiner als 2% zeigten.

Aus der Abnahme der Permeation mit steigender Feuchte des Trägergases konnte aus diesen Messungen über die Kelvingleichung auf die Porengröße der Membranschicht geschlossen werden.

3.2.4. Permeationsmessungen

Zur Messung der Permeation von Gasen wird ein Differenzdruck zwischen der Feed- und Permeat-Seite der Membran erzeugt, der die treibende Kraft für die molekulare Diffusion der Gase durch die Membran darstellt. Durch Messung des resultierenden Gasstroms auf der Permeat-Seite kann die Permeation unter Einbeziehung des eingestellten Differenzdrucks und der Membranfläche berechnet werden (vgl. Abschnitt 2.1.2). Bei der Verwendung von Mischgasen muss die Zusammensetzung auf der Feed- und Permeat-Seite mittels geeigneter Analysemethoden (z.B. Gaschromatographie) ermittelt werden. Durch den direkten Vergleich beider Zusammensetzungen kann in diesem Fall auf die Selektivität geschlossen werden. Um die Abhängigkeit der Permeation von der Umgebungstemperatur zu messen, können die verwendeten Module, in denen sich die Membrane während der Messung befinden, beheizt werden.

Permeationsmessungen können in der Regel in zwei verschiedenen Konfigurationen, dem Dead-End-Modus und dem Cross-Flow-Modus, durchgeführt werden (vgl. Abschnitt 2.3.2).

3.2.4.1. Dead-End Permeationsmessungen

Die Messungen zur Bestimmung der Permeation von Einzelgasen (He, H₂, CO₂ und N₂) durch gradierte Membrane mit SiO₂- und γ-Al₂O₃-Zwischenschichten wurden in einer nach der Dead-End-Konfiguration aufgebauten Anlage durchgeführt. Abbildung 20 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage.

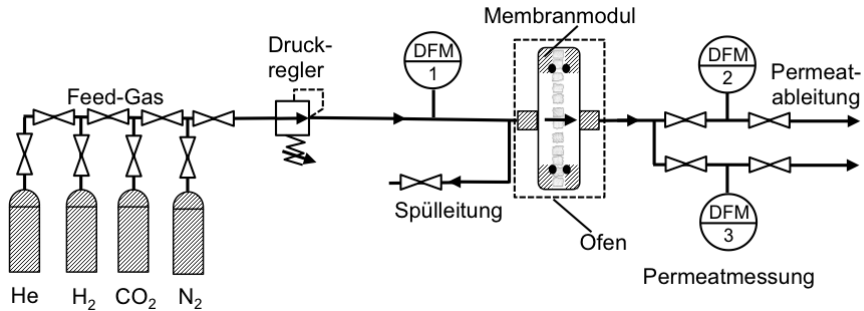


Abbildung 20: Schematischer Aufbau der Dead-End-Permeationsanlage:

Druckregler: Pressure Controller 5855 series Fa. Brooks

Durchflussmesser (DFM 1 und 2): Smart Mass Flow Meter Fa. Brooks Maximaldurchfluss

40ml/min Durchflussmesser (DFM3): Smart Mass Flow Meter Fa. Brooks

Maximaldurchfluss 8ml/min.

Zu Beginn der Messungen wurden die planaren Membranen (\varnothing 39 mm) in ein Modul eingebaut. Das Modul hatte einen Gaseingang auf der Feed-Seite sowie einen Gasausgang auf der Permeat-Seite. Zusätzlich war direkt vor dem Eingang zur Feed-Seite eine Rohrabzweigung angebracht, die mittels einem Absperrventils geöffnet und geschlossen werden konnte. Diese Leitung diente als Spülleitung zur Entfernung von in den Zufuhrleitungen und auf der Feed-Seite verbliebenen Restgasen vorheriger Messungen.

Das Modul wurde mit sechs Schraubverbindungen geschlossen, wobei die Abdichtung der Membrane auf beiden Membranseiten durch einen O-Ring (Viton) mit dem Innendurchmesser von 2 cm erfolgte. Daraus resultierte eine effektive Messfläche von 3,14 cm². Das Modul wurde in einen Ofen eingebaut, um die Permeationsmessungen bei definierten Temperaturen (20°C - 200°C) durchführen zu können.

Die Messgase He (Linde, Reinheit 4.5), H₂ (Linde, Reinheit 4.5), CO₂ (Linde, Reinheit 4.5) und N₂ (Linde, Reinheit 2.8) wurden auf die Feed-Seite einzeln durch entsprechende Stellung der Absperrventile in der Feed-Gas-Zufuhr in das Membranmodul geleitet. Durch einen vor dem Moduleingang angebrachten Druckregler konnte ein definierter Eingangsdruck im Bereich von 1-5 bar eingestellt werden. Zusätzlich wurde der Gasdurchfluss mit Hilfe eines Durchflussmessers (DFM1) vor dem Eintritt in das Membranmodul gemessen. Entsprechend den Permeationseigenschaften der eingebauten Membran resultierte ein Gasstrom in der Gasableitung auf der Permeat-Seite der Membran. Der Betrag des transmembranen Differenzdruckes war hier die Differenz aus dem gewählten Eingangsdruck und dem herrschenden Atmosphärendruck, da das Permeat in die Umgebung geleitet wurde. Zur Messung des Permeatgasflusses wurden zwei unterschiedliche Durchflussmesser eingesetzt, die die Messbereiche von 8 - 40 ml/min (DFM 2) und 0 – 8 ml/min (DFM 3) abdeckten. Die Daten der Durchflussmesser wurden durch einen Computer aufgezeichnet und konnten direkt während der Messung verfolgt werden.

Die Messung der Permeation für jedes einzelne Gas wurde nach der folgenden standardisierten Messvorschrift durchgeführt:

1. Einbau der Membran in das Modul und Anschluss des Modules an die Anlage.
2. Aufheizen des Moduls und der eingebauten Membran im Ofen auf die gewünschte Messtemperatur (min. für 1 h).
3. Öffnung der entsprechenden Absperrventile für die Messung mit einem bestimmten Gas.
4. Spülen der Gaszuleitung und des Feed-Raumes mit dem zu messenden Gas bei offener Spülleitung.
5. Schließen der Spülleitung und Einstellung des gewünschten Eingangsdruckes am Druckregler.
6. Auswahl des geeigneten Durchflussmessers auf der Permeat-Seite.
7. Nach Einstellung eines konstanten Gasflusses, erfolgte der Eintrag des Wertes in die Datenbank.

Von einem konstanten Gasfluss wurde jeweils dann ausgegangen, wenn die Standardabweichung der Messwerte der letzten 10 min $< 0,002$ ml/min war. Der Mittelwert des Gasflusses über diesen Zeitraum wurde als Messwert genommen. Die Messparameter (Temperatur und Differenzdruck) wurden für jede gemessene Membran individuell ausgewählt, um die maximalen Durchflussrate von 40 ml/min des Flussmessers DFM 2 nicht zu überschreiten. Die verwendeten Messparameter werden in dieser Arbeit bei der Auswertung der jeweiligen Membranen angegeben und entsprechend diskutiert.

Die Genauigkeit der Durchflussmesser lag bei $\pm 0,5\%$ des aktuellen Messwertes mit $\pm 0,1\%$ der Vollanzeige. Auf Grund dieser Abweichung wurde bei kleinen Flüssen der Durchflussmesser DFM 3 verwendet, um den Messfehler zu minimieren.

3.2.4.2. Cross-Flow Messungen

In einer nach der Cross-Flow-Konfiguration aufgebauten Anlage an der University of Alberta (Kanada) wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Einzelgasmessungen (He, H₂, CO₂) und zusätzlich Mischgasmessungen (CO₂/H₂ ; 50%/50%) an gradierten Membranen mit SiO₂-Funktionsschicht durchgeführt. Abbildung 21 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage.

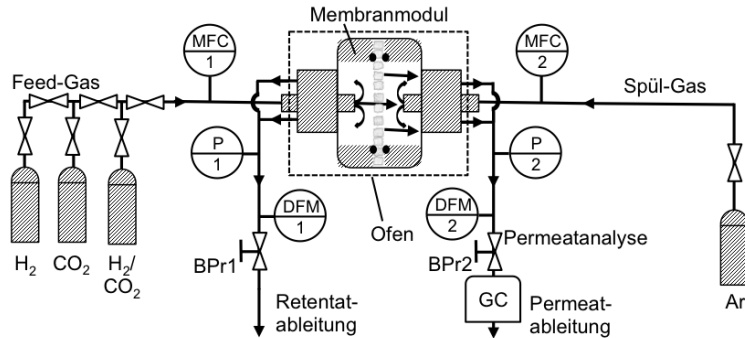


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Permeationsanlage im Cross-Flow-Modus

Dieser Prüfstand wurde im Cross-Flow Modus betrieben. Die dafür nötigen Zu- bzw. Ableitungen auf der Feed- und Permeat-Seite des Moduls wurden durch jeweils ein doppelwandiges Rohr realisiert, das mit dem jeweiligen Gasraum fest verbunden war. Im inneren Durchmesser strömte das Gas ein, und im äußeren Mantel wurde das überschüssige Gas abgeleitet. Die Membranen wurden in dieses Modul eingebaut und mittels eines O-Rings (\varnothing 2,23 cm, Silikon) auf beiden Seiten abdichtet. Die effektive Messfläche betrug $3,91 \text{ cm}^2$.

Das zu messende Gas wurde durch die entsprechende Ventileinstellung der Feed-Gas-Zufuhr auf die Feed-Seite der Membran geleitet. Der Fluss des Feed-Gases und des Retentat-Gases wurde durch einen Flussregler (MFC 1) geregelt und der gewünschte Druck im Feed-Raum durch ein Druckregelventil (BPr1) eingestellt sowie durch den Drucksensor P1 erfasst. Das verwendete Spülgas (Ar) auf der Permeat-Seite wurde ebenfalls per Flussregler (MFC2) und Druckregelventil (BPr2) gesteuert und der herrschende Druck mit dem Drucksensor (P2) erfasst. Auf beiden Seiten konnten die Drücke im Bereich von 1 - 6 bar eingestellt werden. Daraus ergaben sich mögliche Differenzdrücke von 0 - 5 bar. Für eine temperaturabhängige Messung befand sich das Modul in einem Ofen und konnte bis auf 200°C aufgeheizt werden. Der Fluss des Retentates und des Permeat-Spülgas-Gemisches wurde jeweils mit einem Seifenblasengasflussmesser (DFM1 und DFM2) gemessen. Die Analyse der Zusammensetzung des Permeat-Spülgas-Gemisches erfolgte durch einen Gaschromatographen G50 (Fa. Shimadzu Corporation, Kyoto Japan). Als Trägergas wurde Ar verwendet, und mit der eingebauten Säule und dem verbauten Wärmeleitfähigkeitsdetektor konnten die Anteile an H_2 , He, und CO_2 im Spülgas gemessen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei SiO_2 -Membrane umfassend mit Hilfe dieser Anlage charakterisiert. Die CO_2 , H_2 und H_2/CO_2 (50%/50%) Permeation beider Membrane wurde jeweils in dieser Reihenfolge gemessen. Dabei wurde für das jeweilige Gas der transmembrane Differenzdruck von 0 auf 5 bar (1 bar Schritte) bei gegebener Temperatur erhöht. Die Temperatur wurde in der Reihenfolge 25, 50, 100, 150, 200°C erhöht. Der Gasfluss auf der Feedseite wurde für die Drücke von 0-3 bar bei 100 sccm und bei 4-5 bar bei 200 sccm konstant gehalten. Auf der Permeat-Seite wurde das Spülgas bei allen

Messungen konstant bei 100 sccm eingeregelt. Die Messzeit betrug ca. 3 min pro Messpunkt. Eine kürzere Zeitspanne konnte anlagenbedingt nicht eingestellt werden. Für jeden eingestellten Parametersatz wurden jeweils 3 Messwerte aufgenommen. Aus diesen drei Werten wurde jeweils die Standardabweichung berechnet. Sie lag immer deutlich unter 2%, so dass man von einer guten Reproduzierbarkeit der Messungen ausgehen konnte. Als Messwert wird in dieser Arbeit jeweils das arithmetische Mittel dieser drei ermittelten Messwerte angegeben.

3.2.5. Optische Charakterisierungsmethoden

Die Ursache für niedrige Selektivitäten oder unzureichende Reproduzierbarkeit von gradierten Membranen liegt häufig in Fehlstellen der Funktionsschicht. Die Oberflächenstruktur von Trägern bzw. Zwischenschichten die mittels eines Sol-Gel-Prozesses beschichtet werden, wirkt sich dabei auf die quantitative Häufigkeit dieser Defekte aus. Insbesondere Unebenheiten wie Vertiefungen, große Poren, Fehlstellen auf der Oberfläche oder herausstehende Strukturen können die Homogenität der aufgetragenen Schicht negativ beeinflussen. Um die Anforderungen an die Oberfläche besser qualitativ zu beurteilen und das Auftreten von Fehlstellen in der Funktionsschicht quantitativ zu erfassen, ist eine umfassende Charakterisierung der Probenoberfläche vor und nach dem Beschichtungsvorgang nötig. Diese Charakterisierung kann mit verschiedenen optischen Verfahren wie zum Beispiel einem Rasterelektronenmikroskop, konfokalen Lasermikroskop oder einen Weißlichttopographen durchgeführt werden.

3.2.5.1. Elektronenmikroskopie

Mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) des Typs Ultra 55 mit Si(Li)-Detektor (Fa. Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena) wurden sowohl die Oberflächen der verwendeten Substrate, der hergestellten γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten und SiO_2 -Funktionsschichten als auch die Bruchflächen des gradierten Schichtverbundes untersucht. Die entsprechenden Proben wurden mit einer Zange auf eine Größe von ca. 1 x 1 cm zerkleinert. Es wurde darauf geachtet, dass die Bruchkante möglichst eben und gradlinig verlief. Die Zerkleinerung der Proben wurde vorgenommen, um mehrere Proben gleichzeitig untersuchen zu können. Für die orts aufgelöste Charakterisierung (siehe Abschnitt 4.4) hingegen wurden die Proben in einem Stück belassen. Zur Erzeugung der notwendigen Leitfähigkeit wurden die Proben mit einer dünnen Schicht Platin (Dicke ca. 2 – 4 nm) besputtert (Besputterungsanlage SCD050 Fa. Baltek) und mit einem Ableitungstreifen aus Kupfer beklebt. Aufgrund dieser notwendigen Probenpräparation ist diese Analysemethode nicht zerstörungsfrei, so dass die Proben für weitere Beschichtungen nicht mehr geeignet waren.

Die Charakterisierung der Oberfläche der Proben erfolgte hinsichtlich der Schichtqualität (Bedeckung und Homogenität), Topographie und Morphologie. Durch Analyse der Bruchflächen konnten die Dicken des Zwischenschicht- und Funktionsschichtverbundes

ermittelt werden. Zusätzlich konnte mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) die Materialzusammensetzung analysiert werden.

3.2.5.2. Konfokale Lasermikroskopie

Als zerstörungsfreie optische Charakterisierungsmethode wurde ein konfokales Lasermikroskop (Keyence VK-9710K, Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg) eingesetzt. Untersucht wurden Oberflächen von Substraten, γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten und SiO_2 -Funktionsschichten. Die minimale Auflösung des konfokalen Lasermikroskopes betrug lateral 120 nm und vertikal 1 nm. Analysiert wurden ausgewählte Stellen auf der jeweiligen Oberflächen hinsichtlich der Topographie und vorhandenen Fehlstellen. Durch ein integriertes Bewegungssystem konnte das Objektiv zu jedem Punkt auf der Oberfläche der Probe bewegt werden. Zu Beginn der Messung wurden kleinere Vergrößerungen (10x mit einem Bildausschnitt von $1040\text{ }\mu\text{m} \times 1400\text{ }\mu\text{m}$ oder 20x mit einem Bildausschnitt von $520\text{ }\mu\text{m} \times 700\text{ }\mu\text{m}$) gewählt und die Probe wurde manuell systematisch nach Unregelmäßigkeiten abgesucht. Nach der Lokalisierung von z.B. vorhandenen Fehlstellen oder Rissen wurde in größerer Auflösung (50x oder 200x) ein Bild aufgenommen und mit einer entsprechenden Software (VK Analyser Version 2.2.1.5, Keyence Corporation) das Bild analysiert.

3.2.5.3. Weißlichttopographie

Für eine flächige Analyse der Oberflächen von Substraten und γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten wurde ein Weißlichttopograph (Cyberscan CT350T, Fa. Cybertechologies) eingesetzt. Mit diesem System war es möglich, Probenoberflächen mit einem Durchmesser von 39 mm in ca. 12 h vollständig abzuscannen. Verwendet wurde der Weißlicht-Sensor CHR 1000 (Fa. Cybertechologies GmbH, Ingolstadt) mit einer theoretischen Auflösung von $0,035\text{ }\mu\text{m}$ und einem Messbereich von $1000\text{ }\mu\text{m}$ (Z-Achse). Als Schrittweite wurde stets $3\text{ }\mu\text{m}$ gewählt und es wurde bi-directional gescannt. Die so erzeugten Bilder der gesamten Oberfläche wurden mit dem Programm SPIP Version 5.1.5 (Fa. Image Metrology A/S, Hørsholm, Dänemark) ausgewertet.

3.2.6. Anwendung des Binary-Friction-Modelles

Das in Abschnitt 2.4.1 beschriebene Binary-Friction-Modell lässt eine theoretische Beschreibung des Gastransports durch mesoporöse Schichten zu. Die notwendigen Experimente wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Die Berechnung auf Basis der Daten wurden von Herrn Dr. Hui Li (Karlsruher Institut für Technologie K.I.T.) vorgenommen. Um das Modell (Gleichung 2-24 Abschnitt 2.4.1) entsprechend auf eine Schicht anzuwenden, wird die Gleichung mit dem Druck multipliziert und in Beziehung zur Membrandicke δ_L gesetzt:

$$\frac{\Delta P_{iL}}{\delta_L} = RT \sum_{i \neq j}^n \frac{p_j N_{iL} - p_i N_{jL}}{p_i D_{ij}} + \frac{RT N_{iL}}{K_{0,iL} + \frac{V_{0,iL}(P_f + P_p)}{2}} \quad (3-2)$$

ΔP_{iL} : Druckdifferenz

δ_L : Membrandicke

p: Partialdruck

D_{ij} : Diffusionskoeffizient

N: Fluss

$K_{0,iL}$: Knudsen Koeffizient

$V_{0,iL}$: Viskoser Fluss Koeffizient

P_f : Feeddruck

P_p : Permeatdruck

Der Diffusionskoeffizient D_{ij} kann mittels der Fuller-Gleichung [107] berechnet werden. Der Koeffizient für Knudsen Diffusion $K_{0,iL}$ und der Koeffizient für viskosen Fluss $V_{0,iL}$ drücken jeweils den Anteil am Gastransport der Komponente i durch die Schicht L aus, der über einen der beiden Mechanismen erfolgt. Bei der Verwendung von Einzelgasen kann die Permeation F durch eine Addition der anteiligen Permeation F_k (Knudsen basierend) und F_v (basierend auf viskosen Fließen) ausgedrückt werden [108]:

$$F = F_k + F_v p_{av} \quad (3-3)$$

p_{av} ist der mittlere Druck auf der Feed- und Permeat-Seite. F_k und F_v können folgendermaßen definiert werden:

$$F_k = \left(\frac{4\sqrt{2} \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right) r}{3L\sqrt{\pi R}} \right) \frac{1}{\sqrt{MT}} \quad (3-4)$$

$$F_v = \left(\frac{\left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right) r^2}{8RL} \right) \frac{1}{\eta T} \quad (3-5)$$

ε : Porosität [-]

τ : Tortuosität [-]

η : Viskosität des Gases [Kg/m*s]

T: Temperatur [K]

r: Porenradius [m]

L: Membrandicke [m]

R: Universelle Gaskonstante [J/mol*K]

Aus diesem Gleichungssystem lässt sich bei bekannter Porosität und bekannten Porenradius die Tortuosität berechnen.

Diese Größen wurden im Rahmen dieser Arbeit mittels Quecksilberporosimetrie und Permporosimetrie bestimmt. Zusätzlich wurden Einzelgaspermeationsmessungen mit He, H₂ und CO₂ bei 50°C, 100°C und 200°C sowie jeweils bei 0,5 bar, 1 bar und 1,5 bar Differenzdruck durchgeführt. Aus dem linearen Anstieg der druckabhängigen Messung konnten durch einen linearen Fit und dem Schnittpunkt mit der Y-Achse Werte für F_k und F_v ermittelt werden. Dieses Vorgehen wurde als Alternative verwendet, falls die Bestimmung der erforderlichen Messgrößen nicht durch andersweitige Messungen durchgeführt werden konnte.

3.3. Übersicht über die hergestellten Membranen

Die Bezeichnung der hergestellten Membranen in dieser Arbeit entspricht der Namensgebung in einer, im Rahmen des Projektes Metpore II eingeführten Membrandatenbank am IEK 1. In dieser Datenbank sind alle Proben relevanten Daten, wie zum Beispiel Art, Werkstoff, Hersteller, Herstellungszeitpunkt, Lagerung, Charakterisierung etc. abrufbar. Die Datenbank wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit eingeführt. Daher war es notwendig bereits zuvor angefertigte Membrane nachträglich aufzunehmen. Die Bezeichnung beinhaltet die Sorte der Keramik, die als Substrat verwendet wurde. In dieser Arbeit wurde ausschließlich mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten gearbeitet die unter „K1“ zusammengefasst werden. Der zweite Teil der Bezeichnung stellt eine fortlaufende Nummerierung dar. Aufgrund der nachträglich eingepflegten Proben kann nicht immer von dieser Nummer auf die Herstellungschronologie geschlossen werden. Für diese Arbeit wurde der Probenbezeichnung aus der Datenbank, soweit einem besseren Verständnis dienlich, ein Suffix beigefügt, dass eine besondere Zugehörigkeit zu einer Reihe oder Charge ausdrückt bzw. Besonderheiten der Probe herausstellt.

In Tabelle 12 und Tabelle 13 sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten und untersuchten Proben verzeichnet. Aufgeführte ist jeweils die verwendete Bezeichnung, die Reihe bzw. Charge, die Art, das Herstellungsverfahren, die Geometrie und Charakterisierungsmethoden für jede untersuchte Probe. Die Reihen geben dabei wieder, dass die zugehörigen Proben im gleichem Herstellungsprozess auf die gleiche Weise hergestellt wurden oder auf Substraten anderer Hersteller erfolgten. Die Chargen beziehen sich auf die interne Substratherstellung und sind bei den Proben innerhalb der Reihen immer identisch. Reihe 1 wurde auf Substraten der Charge 1, Reihe 2 auf Substraten der Charge 5, UofA auf Substraten der Charge 3, Ink 1 auf Substraten der Charge 3 und Ink 2 auf Substraten der Charge 4 hergestellt.

Tabelle 12: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit behandelten Proben (Teil 1):

PPM: Permporosimetrie; QPM: Quecksilberporosimetri; EG: Einzelgasmessung;

MG: Mischgasmessung; DEPM: Dead-End-Permeation-Messung;

CFPM: Cross-Flow-Permeations-Messung; REM: Rasterelektronenmikroskop

Bezeichnung	Charge/ Reihe	Art	Herstellung	Geometrie	Charakterisierung
K1_829	-	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	tubular	PPM
K1_454	Charge 4	α -Al ₂ O ₃ -Substrat	Kolloidale Filtration	planar	QPM; PPM; EG-DEPM
K1_832	Charge 3	α -Al ₂ O ₃ -Substrat	Kolloidale Filtration	planar	REM
K1_831	Charge 3	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	planar	REM
K1_721	Charge 5	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM; PPM
K1_831_C1	Charge 1	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	planar	PPM
K1_832_C2	Charge 2	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	planar	PPM
K1_833_C2	Charge 2	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	planar	PPM
K1_834_C3	Charge 3	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	planar	PPM
K1_835_C3	Charge 3	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	planar	PPM
K1_249_C4	Charge 4	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	planar	PPM
K1_240_C4	Charge 4	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	planar	PPM
K1_722_C5	Charge 5	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	planar	PPM
K1_818_R1	Reihe 1	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	REM
K1_813	UofA	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG u. MG CFPM
K1_814	UofA	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG u. MG CFPM
K1_723_2xSiO ₂	Reihe 2	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM; REM
K1_728_4xSiO ₂	Reihe 2	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM; REM
K1_724_R2	Reihe 2	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_725_R2	Reihe 2	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_729_R2	Reihe 2	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_757_R2	Reihe 2	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_759_R2	Reihe 2	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_817_R1	Reihe 1	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_819_R1	Reihe 1	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM

Tabelle 13: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit behandelten Proben (Teil 2):

PPM: Permporosimetrie; QPM: Quecksilberporosimetrie; EG: Einzelgasmessung;

MG: Mischgasmessung; DEPM: Dead-End-Permeation-Messung;

CFPM: Cross-Flow-Permeations-Messung; REM: Rasterelektronenmikroskop

Bezeichnung	Charge/ Reihe	Art	Herstellung	Geometrie	Charakterisierung
K1_820_R1	Reihe 1	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_821_R1	Reihe 1	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_822_R1	Reihe 1	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_823_R1	Reihe 1	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_824_R1	Reihe 1	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_825_R1	Reihe 1	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_828_R1	Reihe 1	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_810_P	Pervatech	α -Al ₂ O ₃ -Substrat	Kolloidale Filtration	planar	REM
K1_434_P	Pervatech	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	planar	PPM
K1_806_P	Pervatech	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_807_P	Pervatech	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_808_P	Pervatech	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_809_P	Pervatech	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_827	Reihe P	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_828	Reihe P	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_286_A	Atech	α -Al ₂ O ₃ -Substrat	Extrusion/ Suspension	planar	PPM
K1_282_A	Atech	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	planar	PPM; REM
K1_281_A_2ZS	Atech	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_481_A_3ZS	Atech	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	EG-DEPM
K1_560	Charge 4	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tauch- beschichtung	planar	Optisch (orts aufgelöst)
K1_594	Atech	γ -Al ₂ O ₃ - Zwischenschicht	Tauch- beschichtung	planar	Optisch (orts aufgelöst)
K1_801_I1	Ink 1	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tintenstrahl- drucken	planar	EG-DEPM; REM
K1_802_I1	Ink 1	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tintenstrahl- drucken	planar	EG-DEPM
K1_803_I1	Ink 1	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tintenstrahl- drucken	planar	EG-DEPM
K1_257_I2	Ink 2	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tintenstrahl- drucken	planar	EG-DEPM; REM
K1_258_I2	Ink 2	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tintenstrahl- drucken	planar	EG-DEPM
K1_259_I2	Ink 2	SiO ₂ - Funktionsschicht	Tintenstrahl- drucken	planar	EG-DEPM

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Steigerung der Effizienz der Charakterisierungsmethoden und Fehleranalyse

Die Charakterisierung von Membranen verfolgt das Ziel, Informationen über Leistungs- und Materialeigenschaften zu erhalten. Dabei spielt die Effizienz der Charakterisierung eine wichtige Rolle. Eine Bewertung, ob die Untersuchung in der durchgeführten Art und Weise zielführend war bzw. ist, muss nach mehreren Kriterien erfolgen. In Abbildung 22 sind die wissenschaftlichen und industriellen Anforderungen an eine umfassende effiziente Membrancharakterisierung dargestellt.

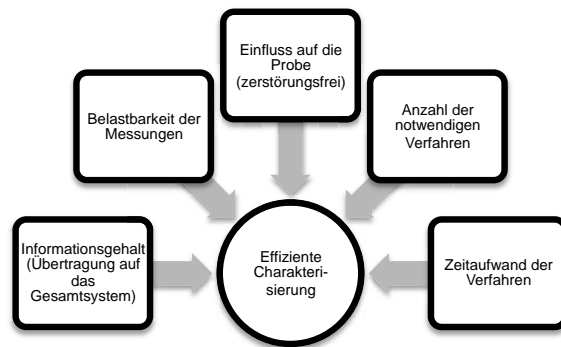


Abbildung 22: Darstellung der Anforderungen an eine effiziente Charakterisierung von Membranen.

Im folgendem wird anhand dieser Darstellung erläutert welche Schritte im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen wurden um den Anforderungen gerecht zu werden.

Informationsgehalt:

Das wichtigste Kriterium ist der Informationsgehalt, der durch die eingesetzten Methoden generiert wird. Er ist von den Zielgrößen abhängig, die bei der vorliegenden Membran untersucht werden sollen. Gaspermeationsmessungen an Gastrennmembranen stellen beispielsweise eine an der Anwendung orientierte Charakterisierungsmethode dar. Werden bei diesen Messungen unter Laborbedingungen Effekte oder Defekte nachgewiesen, ist dies ein Hinweis darauf, dass vergleichbare Defekte oder Effekte ebenfalls in der industriellen Anwendung auftreten können. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich Charakterisierungsmethoden gewählt, die einen Rückschluss auf Eignung der Membran in der realen Anwendung erlauben. Die Permeationsmessungen in dieser Arbeit erfolgten mit den Gasen He, H₂, CO₂ und N₂. Mit Ausnahme von He sind dies Gase, die zum Beispiel bei einer Anwendung in Kraftwerksprozessen vorkommen, in denen keramische

SiO₂ basierte Membrane zukünftig industriell eingesetzt werden sollen. Die Permporosimetrie konnte zusätzlich zur Evaluation der vorhandenen Porengröße einen Hinweis auf die maximale Feuchte geben bei der ein Gastrennprozess möglich ist, bevor die kapillare Kondensation einsetzt.

Für eine Charakterisierung ist zusätzlich entscheidend, in welcher Form die zu untersuchenden Proben vorliegen. Einige Charakterisierungsmethoden können aus technischen Gründen nur an pulverförmigen Proben durchgeführt werden. Zu diesem Zweck werden die verwendeten Sole ohne Beschichtungsvorgang getrocknet, nachfolgend wärmebehandelt und zu einem Pulver verarbeitet. Bezüglich der Materialeigenschaften können so wertvolle Informationen gesammelt werden. Allerdings kann nicht immer sichergestellt werden, dass sich das Material in einer anderen Morphologie (z.B. abgeschiedene Schicht) genau gleich verhält.

Aus diesem Grund wurden bei der Charakterisierung im Rahmen dieser Arbeit vermehrt Methoden evaluiert, mit denen die Charakterisierung der unterschiedlichen Komponenten die sich im finalen Zustand befanden möglich war.

Ein weiteres Beispiel für einen begrenzten Informationsgehalt sind einzelne optische Aufnahmen von zuvor nicht spezifizierten Stellen auf der Membranoberfläche. Diese Aufnahmen gestatten ausschließlich eine Aussage über den gezeigten Bereich, der unter Verwendung von hohen Auflösungen zumeist nur wenige Mikrometer groß ist. In der Regel kann aus diesen Aufnahmen nicht auf den Zustand der restlichen Membranoberfläche geschlossen werden. Um diese Begrenzung zu minimieren und die Effizienz der aussagekräftigen optischen Charakterisierung zu erhöhen, wurde eine orts aufgelöste Charakterisierungsmethode entwickelt (siehe Kapite 4.4). Mit dieser Methode war es möglich, mehrere optische Charakterisierungsmethoden zu kombinieren und so die Oberflächen der hergestellten Schichten und der Substrate großflächig abzusuchen und anschließend gezielt ausgewählte aussagekräftige Stellen in größerer Auflösung aufzunehmen, zu vergleichen und auszuwerten.

Belastbarkeit der Messungen (Fehlerbetrachtung):

Aufgrund von technischen Randbedingungen können Messungen nur mit einer bestimmten Messgenauigkeit durchgeführt werden. Von dieser Genauigkeit hängt die Belastbarkeit der Messergebnisse ab. Einfluss haben zu einem das gegebene Detektionslimit und zum anderen Messfehler, die aus den verwendeten Apparaturen resultieren.

Um die Belastbarkeit der Messergebnisse dieser Arbeit auf ein hohes Niveau zu heben, erfolgte eine ausführliche Auseinandersetzung mit der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Analysemethoden. Die Permporosimetrieanlage wurde im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommen. In Tabelle Tabelle 14 sind die vom Hersteller angegebenen Messfehler zusammengefasst

Tabelle 14: Messfehler der in der Permporosemetrieanlage eingesetzten Messgeräte.

Messwert	Messgerät	Fehler
Durchflussrate J	ADM 2000	3 %
Druckdifferenz p_{diff}	Differenzdruckaufnehmer Baratron 226 A A13	5 mbar
Membranfläche A	Messschieber	~ 98,2 mm ²

Der Flussmessers wies einen relativen Fehler von 3 % und der Differenzdruckmesser einen absoluten Fehler von 5 mbar auf. Daraus wurde geschlossen, dass die Messgenauigkeit bei hohen Differenzdrücken und niedrigen Flussraten maximiert werden konnte.

Durch die Mehrfachmessung einer tubularen Membran mit aufgetragener $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht wurde die Abhängigkeit der Messgenauigkeit experimentell überprüft (Abbildung 23).

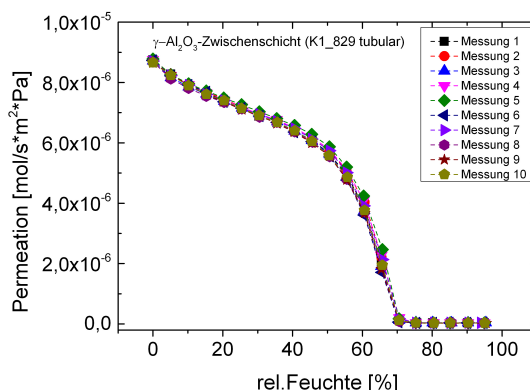


Abbildung 23: Permporositäts-Mehrfachmessungen an einer tubularen Al_2O_3 -Zwischenschicht (Probe K1_829). Die Permeation des Trägergases (He) nimmt mit steigender relativer Feuchtigkeit ab. Die durchgeführten 10 Messungen zeigen keine deutlichen Abweichungen.

Wie erwartet stellte sich eine hohe Reproduzierbarkeit an dem Punkt ein, an dem der Fluss aufgrund der Verblockung der Poren minimal war. Auf Basis dieser Betrachtung wurden die weiteren Messungen auf dieser Anlage bei einem möglichst hohen Differenzdruck (max. 1000 mbar möglich) durchgeführt und der Messwert, an dem der Durchfluss minimal war, als qualitativer Vergleichspunkt zum Vergleich verschiedener Membranen herangezogen.

Einzelgasmessungen wurden an der in Kapitel 3.2.4.1 beschriebenen Dead-End-Permeationsanlage durchgeführt. Die Messgenauigkeit dieser Anlage hing entschieden von der Messgenauigkeit des eingesetzten Flussmessers auf der Permeat-Seite ab. Der Wert des relativen Gesamtfehlers setzte sich zusammen aus 0,5% des aktuellen Messwertes, addiert mit 0,1% des Maximalwertes des Gerätes. Um die Messgenauigkeit zu erhöhen wurde daher für kleine Flüsse ein Flussmesser mit geringerem Maximalwert (8 ml/min anstatt

40 ml/min) eingesetzt. Als Detektionslimit wurde vom Hersteller ein Wert von 0,03 ml/min angegeben. Dies entsprach bei einer Membranmessfläche von $3,19 \text{ cm}^2$ und einem Differenzdruck von 4 bar einer Permeation von $1,78 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$. In der Praxis wurden teilweise niedrigere Werte gemessen bzw. es wurden keine Werte angezeigt. In diesen Fällen wurde die Permeation mit $<1,78 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ angegeben und die Selektivität auf Basis dieses Wertes berechnet und entsprechend gekennzeichnet. Auf diese Weise war es möglich, Membrane mit Permeationswerten außerhalb des Detektionslimits zumindest qualitativ zu vergleichen.

Weitere Einzelgasmessungen sowie Mischgasmessungen wurden an der im Abschnitt 3.2.4.2 beschriebenen Cross-Flow-Permeationsanlage an der University of Alberta (Kanada) durchgeführt. Es handelte sich um eine sehr gut evaluierte Anlage, auf der in der Vergangenheit bereits Messwerte für eine Veröffentlichung erhoben wurden [109]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für jede gewählte Parametereinstellung drei Messpunkte aufgenommen. Die Standardabweichung dieser drei Messungen war stets deutlich kleiner als 2%. Daher wurde davon ausgegangen, dass mit dieser Anlage ebenfalls eine sehr gute Reproduzierbarkeit und Belastbarkeit der erzielten Messergebnisse resultierte.

Alle verwendeten Anlagen wurden turnusmäßig auf Leckagen überprüft und sorgfältig darauf geachtet, dass bei den Messungen keine Unregelmäßigkeiten auftraten.

Einfluss auf die Probe (zerstörungsfreie Charakterisierung):

Ein zusätzliches Kriterium für eine effiziente Charakterisierung ist die Auswirkung der gewählten Methode auf die Probe. Es ist davon auszugehen, dass jede Charakterisierungsmethode die Probe in gewisser Weise beeinflusst. Insbesondere wenn der Einfluss einer Komponente auf das gesamte gradierte System untersucht werden soll, muss der Einfluss der durchgeführten Charakterisierung minimiert werden, um die folgende Weiterverarbeitung wie das Aufbringen von zusätzlichen Schichten nicht negativ zu beeinflussen.

Als potentieller negativer Einfluss wurde im Rahmen dieser Arbeit der während einer Permeationsmessung und Permporosimetriemessungen in einem Modul entstehende Abdruck des O-Ringes auf der Probenoberfläche identifiziert. Um den Einfluss dieses Effekts zu vermeiden, wurden in der Regel mehrere Proben in einer Beschichtungskampagne angefertigt, wobei ein Teil der Proben nur mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten beschichtet wurde und der andere Teil zusätzlich mit SiO_2 -Funktionsschichten. So konnten Permeationsmessungen an den beiden Komponenten der Membran durchgeführt und ein Vergleich der Proben angestellt werden.

Neben dem Einsatz für eine großflächige Analyse von Oberflächen bot die entwickelte orts aufgelöste optische Charakterisierung den Vorteil, dass nur zwei Markierungen auf der Oberfläche angebracht werden mussten. Diese Markierungen wurden am Rand der Probe angebracht, so dass eine nachfolgende Beschichtung der Probenoberfläche ohne großen negativen Einfluss der Markierung erfolgen konnte. Bei der Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop musste eine Besputterung mit Platin erfolgen. Aus diesem Grund

wurde diese Methode in der Regel nur zur Analyse der SiO_2 -Funktionsschichten verwendet. Die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate und die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten wurden mit dem konfokalen Lasermikroskop bzw. mit dem Weißlichttopographen untersucht. Beide Methoden erfolgten berührungsfrei, so dass keine Beeinflussung der nachträglich aufgetragenen Schicht resultierte.

Anzahl der notwendigen Verfahren und Zeitaufwand:

Aus industrieller Sicht sind zusätzliche Kriterien für eine effiziente Charakterisierung die Anzahl der verwendeten Methoden sowie der damit verbundene Zeitaufwand. Im Idealfall können mit wenigen Methoden in kurzer Zeit alle notwendigen Daten erhoben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Charakterisierungsmethoden evaluiert. Das Ziel war es, eine Basis für die zukünftige Charakterisierung von keramischen Membranen zu schaffen, aufgrund derer rasch ein effizienter Charakterisierungsplan erstellt werden kann.

Durch die Etablierung der vorgestellten Maßnahmen konnte die Effizienz der Membrancharakterisierung im Rahmen dieser Arbeit deutlich erhöht werden. Aus wissenschaftlicher Sicht konnte vor allem die Messgenauigkeit verbessert werden, was zu einer deutlich erhöhten Belastbarkeit der Messergebnisse führte. Zusätzlich wurde mit der orstauigelösten optischen Charakterisierung eine Methode entwickelt mit der es möglich ist, spezifische Stellen zerstörungsfrei zu untersuchen. Diese Methode eröffnet die Möglichkeit, den Einfluss der vorhandenen Oberfläche auf die aufgetragene Schicht ohne eine von der Charakterisierungsmethode hervorgerufene negative Beeinflussung zu evaluieren. Zusätzlich kann die Methode eingesetzt werden, um die gesamte Oberfläche zu erfassen und anschließend ausgewählte Stellen gezielt zu beurteilen.

Einige eingesetzte Methoden wie zum Beispiel die Permeationsmessung können für eine zukünftige industrielle Anwendung als Qualitätskontrolle verwendet werden. Denkbar ist in diesem Zusammenhang auch eine insitu Messung während eines laufenden Gastrennprozesses. Auf Basis von Permeationsmessungen mit entsprechenden Gasen kann ein Prozessfenster für die Permeation durch die Membran definiert werden. Über- oder unterschreitet der Wert der Permeation die festgelegten Werte, so liegt entweder ein Defekt in der Membran vor oder es fand eine Verblockung der Membran statt.

4.2. Charakterisierung von gradierten SiO_2 -Membranen

Zur gezielten Charakterisierung, der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Membrane, wurden die im Kapitel 4.1 eingeführten und diskutierten Analysemethoden verwendet. Als Modellsystem wurden gradierte SiO_2 -Membranen mit standardisiertem Aufbau untersucht. In Abbildung 24 sind der Aufbau und die Materialeigenschaften der einzelnen Komponenten

dargestellt.

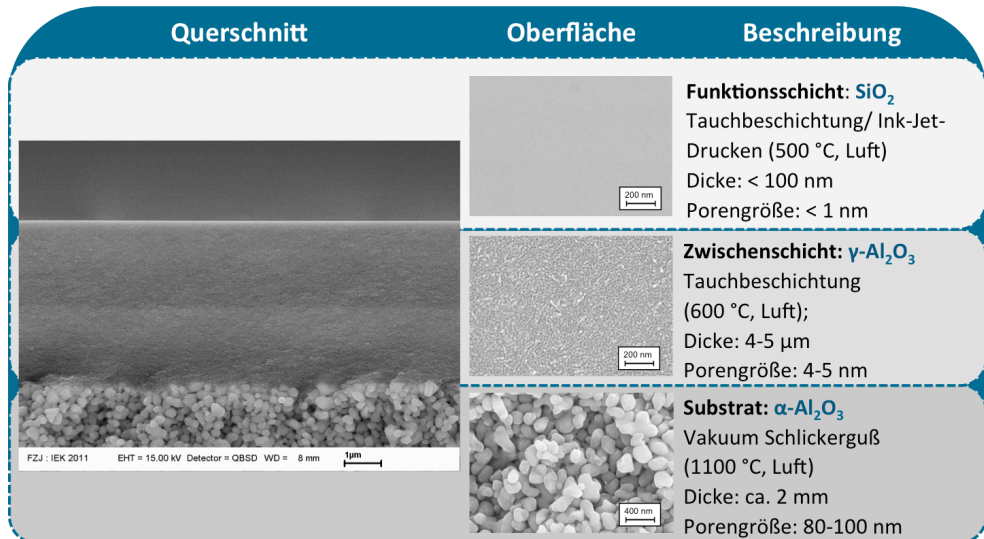


Abbildung 24: Darstellung des Aufbaus einer planaren standardisierten SiO_2 -Membran (Durchmesser 39 mm)

Die gradierten SiO_2 -Membranen bestehen aus einem ca. 2 mm dicken $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat, einem 4 – 5 µm dicken $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbund (zwei Schichten) und einem ca. 100 nm dicken SiO_2 -Schichtverbund (zwei bzw. vier Schichten). Die Porengrößen variieren von 80 -100 nm im Substrat, 4 – 5 nm im Zwischenschichtverbund und < 1 nm im Funktionsschichtverbund. Die Herstellung erfolgt wie in Kapitel 3.1 beschrieben unter Verwendung des Sol-Gel-Prozesses in Kombination mit der horizontalen Tauchbeschichtung. Ausgehend von diesem Standardsystem wurden die einzelnen Komponenten mit geeigneten Methoden charakterisiert und die Ergebnisse bewertet. Durch gezielte Variation einzelner Komponenten des Standardsystems wurde zusätzlich evaluiert wie sich die Variationen auswirkten und ob die angewendeten Methoden die Änderungen aussagekräftig erfassen konnten.

4.2.1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate

In einem gradierten Membranaufbau dient das Substrat als Träger für den Zwischenschicht- und Funktionsschichtverbund und verleiht dem gesamten System die notwendige mechanische Stabilität. Der Trennmechanismus der Membran hängt nicht direkt von dem verwendeten Substrat ab. Die Werkstoffeigenschaften des Substrates können jedoch zum einem die Permeation durch die Membran und zum anderem die Qualität der aufzubringenden Schichten beeinflussen.

Für eine ausreichende mechanische Stabilität weisen keramische Substrate in der Regel

Dicken von mehreren Millimetern auf [6]. Abhängig von der Porengröße des Substrates kann dadurch der Strömungswiderstand des gesamten Systems deutlich ansteigen und die Permeation durch die gradierte Membran aufgrund von Polarisationsverlusten durch eine zu langsame Zuführung des Gases bzw. Stau des durch die Membran diffundierten Gases beschränkt werden. Weist das Substrat zu große Poren auf, ist eine Beschichtung mit kleinen Partikeln nicht möglich, da diese in die Poren infiltrieren würden und dadurch eine qualitativ hochwertige Beschichtung nicht möglich ist. Für die standardisierten SiO_2 -Membrane (Abbildung 24) wurden $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate verwendet. Die Herstellung erfolgte nach dem im Abschnitt 3.1.1.1 beschriebenen Herstellungsverfahren. Die runden Substrate hatten einen Durchmesser von 39 mm und eine Dicke von ca. 2 mm. Die Topographie der Oberfläche war durch einen Poliervorgang sehr homogen und nahezu frei von Fehlstellen. In einer Quecksilber- porosimetrie messung (Abbildung 25) an einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat wurde ein mittlerer Porenradius von 42,7 nm (entspricht einer mittleren Porengröße von 85 nm) und eine Gesamtporosität von 25% gemessen.

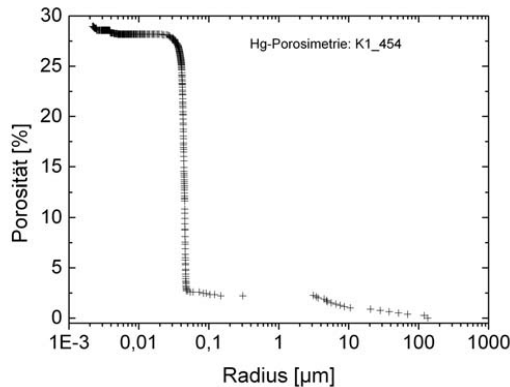


Abbildung 25: Porosität in Abhängigkeit des Porenradius des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrates K1_454.

Die Werte lagen in den Bereichen die in früheren Veröffentlichungen für diesen Typ von Substraten angegeben wurden [110] [111] [112]. Abbildung 26 zeigt die Bruchfläche eines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrates diesen Typs.

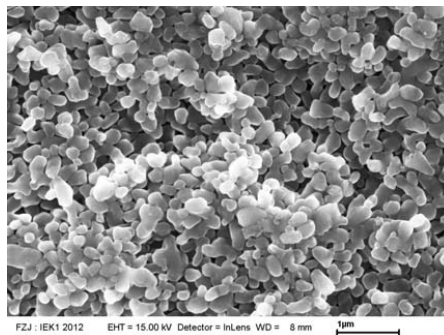


Abbildung 26: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrates in hoher Auflösung (Probe K1_832).

Aus dieser Aufnahme lässt sich eine Partikelgröße von ca. 300 nm abschätzen, was in guter Übereinstimmung mit den Angaben des Pulverherstellers (0,32 μm) und anderen Veröffentlichungen (300 – 400 nm) [113] [114] liegt.

4.2.1.1. Permeations- und Permporosimetriemessungen

Zur weiteren Charakterisierung wurden an den Substraten Einzelgas- und Permporosimetriemessungen durchgeführt. Einzelgasmessungen mit He, H₂, CO₂ und N₂ erfolgten an der im Abschnitt 3.2.4.1 beschriebenen Dead-End-Permeationsanlage. Abbildung 27 zeigt die gemessene Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der eingesetzten Gase, sowie die errechneten Selektivitäten für H₂/CO₂ und CO₂/N₂ jeweils bei 50°C bzw. 200°C und einem Differenzdruck von 1 bar.

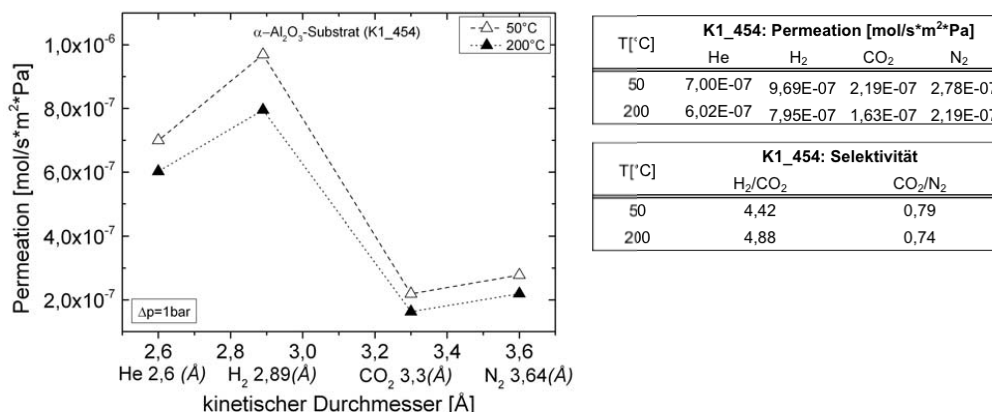


Abbildung 27: Permeation durch ein $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers
Der Messgase He, H₂, CO₂ und N₂ (Probe K1_454).

Die höchste Permeation zeigte H₂ gefolgt von He, N₂ und CO₂. Diese Abfolge entspricht nicht der aufsteigenden Reihenfolge der kinetischen Durchmesser der Gase (He=2,6 Å, H₂=2,89 Å, CO₂=3,3 Å und N₂=3,64 Å), sondern ist von der Molekülmasse der Gase (H₂= 2,02 g/mol, He=4,00 g/mol, N₂=28,01 g/mol CO₂=44,01 g/mol) abhängig. Dieses Verhalten entspricht der Knudsen-Theorie zum Gastransport in porösen Medien die eine Abnahme der Permeation mit steigender Molekülmasse beschreibt. Nach der Knudsen-Diffusion, führen die Gasmoleküle vermehrt Stöße mit den Porenwänden und nicht untereinander aus. Wird die Temperatur des Gases erhöht, entspricht dies einer Erhöhung der kinetischen Energie des Gases. Dies führt dazu, dass die Stöße zwischen Molekülen und Wand zunehmen. Dadurch wird ein größerer Anteil des gesamten Impulses der Gasmoleküle auf die Porenwände übertragen, und die Permeation durch die Poren nimmt ab. Das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat in Abbildung 27 zeigt für alle Gase das nach der Knudsen-Theorie erwartete

Absinken der Permeation mit steigender Temperatur.

Als zusätzliche Charakterisierungsmethode wurde die Permeation in Abhängigkeit der Feuchte zweier Trägergase gemessen (siehe Abbildung 28).

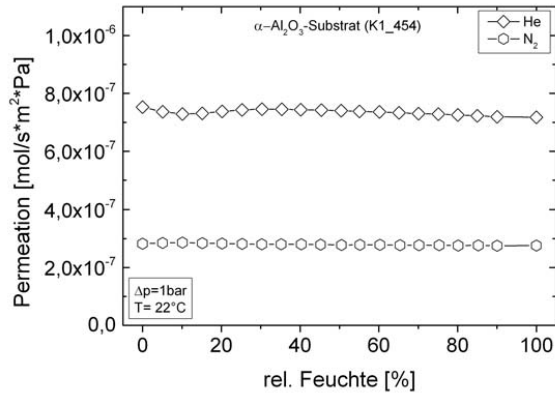


Abbildung 28: Permeation von He und N₂ in Abhängigkeit der rel. Feuchte der Gase, gemessen an einem α -Al₂O₃-Substrat (Permporosimetriemessung) (Probe K1_454).

Die Messungen wurden an der im Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Permporosimetrieanlage durchgeführt. Neben dem standardmäßig verwendeten He wurde bei dieser Messung auch N₂ als Trägergas verwendet.

Die in 5%-Schritten bis zu 100% erhöhte relative Feuchte der Gase zeigte keine Auswirkung auf die Permeationswerte. Die Werte der He-Permeation mit einem Mittelwert von $7,31 \cdot 10^{-7}$ mol/s*m²*Pa und der N₂-Permeation mit einem Mittelwert von $2,89 \cdot 10^{-7}$ mol/s*m²*Pa lagen geringfügig höher als die Werte, die in der Einzelgasmessung ermittelt wurden. Dies ist ebenfalls durch einen auf der Knudsen-Theorie basierten Transport erklärbar, da die Messungen im vorliegenden Fall bei 22°C durchgeführt wurden, die Einzelgaspermeationsmessung jedoch bei 50°C.

4.2.1.2. Modellierung des Gastransportes

Auf Basis der durchgeführten Messungen konnte geschlussfolgert werden, dass der Gastransport durch das α -Al₂O₃-Substrat maßgeblich durch den Mechanismus der Knudsen-Diffusion erfolgte. Daher wurde der Gastransport mit dem Binary-Friction-Modell theoretisch modelliert und das Resultat mit der jeweiligen experimentell gemessenen Einzelgaspermeation der Gase He, H₂, und CO₂ verglichen. Untersucht wurde die Probe K1_454. Die für die Berechnung notwendigen Werte für die Porosität (25%) und den Porenradius (42,7 nm) wurden hier bereits durch die Quecksilberporosimetriemessung (siehe Abbildung 25) ermittelt. Für die Tortusität des α -Al₂O₃-Substrates errechnete sich ein Wert von 2,14. Abbildung 29 zeigt den Vergleich zwischen der theoretisch berechneten Permeation und der experimentell gemessenen Permeation. Die experimentell ermittelten

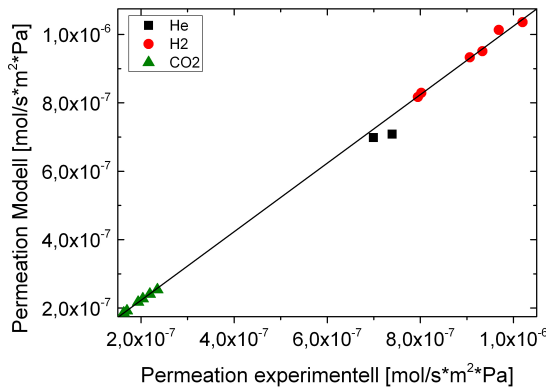


Abbildung 29: Vergleich der Permeation der Gase He, H₂ und CO₂ zwischen den experimentell gemessene und nach dem Binary-Friction-Modell errechneten Werten.

Punkt liegen direkt auf oder in direkter Nähe zu der Diagonalen die sich aus einer idealen Übereinstimmung ergeben würde. Es zeigte sich eine hohe Übereinstimmung zwischen dem Modell und dem Experiment.

4.2.1.3. Zusammenfassung

Die Einzelgaspermeationsmessungen lassen für das Substrat auf einen Knudsendiffusion basierten Gastransport schließen. Sowohl die Abhängigkeit von den molekularen Massen als auch von der Temperatur entsprechen der postulierten Theorie. Demnach kann für die Porengröße des α -Al₂O₃-Substrates ein Bereich von < 100 nm angegeben werden, da bei einem Druck von 1 bar Knudsen-Diffusion in diesem Bereich auftritt. Durch die Permporosimetriemessung kann zusätzlich eine untere Grenze von 50 nm für die Porengröße geschlussfolgert werden, da unterhalb dieser Grenze eine kapillare Kondensation einsetzen würde, die zu einer Verblockung der Poren führen würde (vgl. Abschnitt 2.3.1). Der Bereich ist im Einklang mit der durch Quecksilber-Porosimetrie gemessenen mittleren Porengröße von 85,4 nm. Im direkten Vergleich stellt die Quecksilber-Porosimetrie die aussagekräftigste Messung zur Bestimmung der Porengröße da, weil hier ein einzelner Wert ermittelt wird und nicht wie bei den anderen beiden Messungen lediglich ein Maximal- bzw. Minimalwert angegeben werden kann. Der Nachteil der Quecksilber-Porosimetrie liegt in der notwendigen Präparation der Probe, die eine weitere Beschichtung nicht möglich macht.

Die Anwendung des Binary-Friction-Modells hat gezeigt, dass das Modell in diesem Fall eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die verwendeten Methoden verlässliche Ergebnisse lieferten.

Zusammenfassend gilt, dass das untersuchte α -Al₂O₃-Substrat den gewünschten Anforderungen entspricht. Es handelt sich um einen Substrat-Typ, der eine vergleichsweise niedrige Permeation verschiedener Gase zulässt. Wirtschaftlich betrachtet stellt der

Herstellungsprozess über eine kolloidale Filtration mit anschließender mechanischer Bearbeitung zur Erzeugung der Endkontur ein, im Vergleich zu einem Extrusionsprozess, kostenintensiveres Verfahren dar. Trotz dieser aus industrieller Sicht vorliegenden Nachteile bietet dieser α - Al_2O_3 -Substrat-Typ aus wissenschaftlicher Sicht die Vorteile einer gut zu beschreibenden homogenen Struktur, sowie einer sehr gut beschichtbaren Oberfläche. Auf die Oberflächenbeschaffenheit dieses Substrat-Typs wird im Kapitel 4.4.2 näher eingegangen.

4.2.2. γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten

Im Aufbau von gradierten keramischen Membranen sind eine oder mehrere Zwischenschichten integriert. Diese Zwischenschichten ermöglichen die Kombination aus mechanisch stabilisierendem Substrat und selektiver Funktionsschicht. Die Auswahl eines geeigneten Zwischenschichtverbundes muss dafür sowohl unter Berücksichtigung der Materialeigenschaften des vorliegenden Substrates (Porengröße, Oberflächenbeschaffenheit) als auch durch die charakteristischen Eigenschaften des Sols (in erster Linie der Partikelgröße), das zur Herstellung der Funktionsschicht vorgesehen ist, erfolgen. Das Sol zur Herstellung der Zwischenschicht muss Partikel in entsprechender Größe aufweisen, um eine Infiltration der Sol-Partikel in die Poren des Substrates zu vermeiden. Die entstehende Zwischenschicht ihrerseits muss in einem Porengrößenbereich liegen, der die Infiltration der Partikel des Sols für die Funktionsschicht unterbindet. Je nach vorliegenden Werkstoffeigenschaften kann diese Überbrückung durch eine oder mehrere Zwischenschichten realisiert werden. In dem untersuchten standardisierten System in Abbildung 24 wurden zwei γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten eingesetzt. Die Partikelgröße des verwendeten $\text{AlO}(\text{OH})$ -Sols lag bei ca. 29 nm und die Porengröße des Substrates bei ca. 80 nm. Die Beschichtung erfolgte mit dem horizontalen Tauchbeschichtungsverfahren. Hier kamen sowohl das manuell gesteuerte Verfahren als auch das computergestützte Verfahren zum Einsatz. Bei der Beschichtung kam es zu einer Infiltration der oberflächennahen Poren des Substrates, was für die Haftfestigkeit der Schicht günstig ist. Durch das Größenverhältnis von unter 1:3 verblieb der größte Anteil der Partikel auf der Substratoberfläche, so dass sich eine durchgehende Schicht ausbildete. Aufgrund der partiellen Infiltration der Poren konnten Unebenheiten auf der Oberfläche der aufgetragenen γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht nicht vollständig vermieden werden. Um diese Unebenheiten zu glätten und eventuell auftretende Defekte zu überdecken, wurde im standardisierten System zusätzlich eine zweite γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht aufgebracht. Abbildung 30 zeigt REM-Aufnahmen der Oberfläche und Bruchfläche eines γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbundes aufgetragen auf einem α - Al_2O_3 -Substrat.

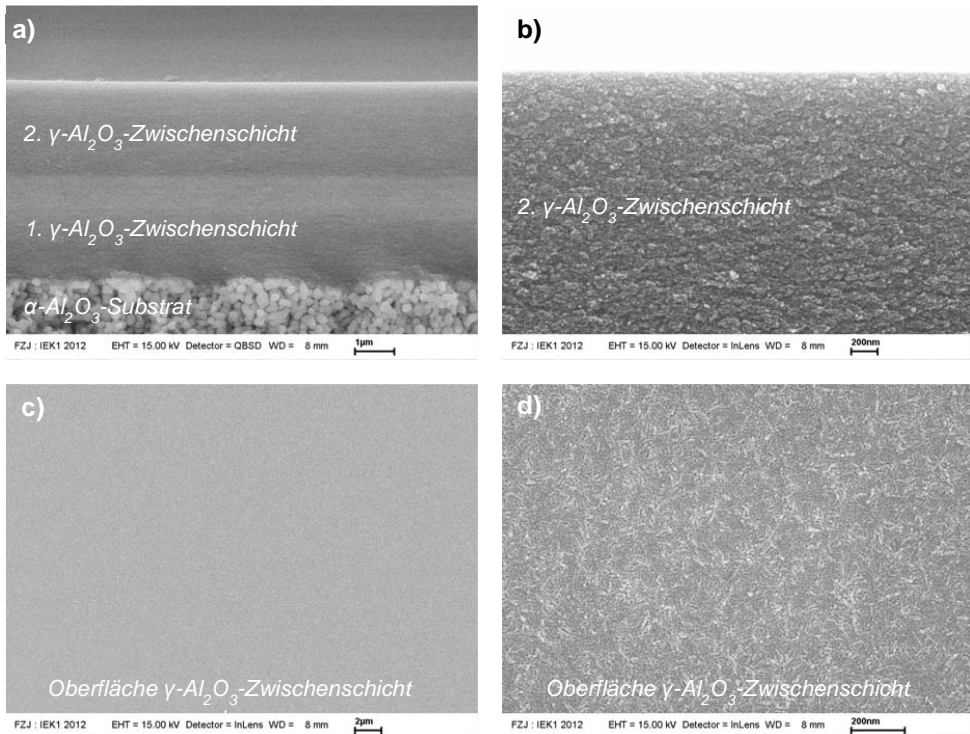


Abbildung 30: REM-Aufnahmen des γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbundes auf einem α - Al_2O_3 -Substrat.

a) Aufnahme der Bruchfläche bestehend der 1. und 2. γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht und dem α - Al_2O_3 -Substrat; b) Bruchfläche der 2. γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht; c) und d) Oberfläche der γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht in verschiedenen Vergrößerungen. (Probe K1_831)

Aus der Aufnahme der Bruchfläche (Abbildung 30-a) lässt sich eine gesamte Schichtdicke des γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbundes von ca. $5\text{ }\mu\text{m}$ ermitteln, wobei die beiden aufgetragenen Schichten deutlich zu erkennen sind. In dem gezeigten Bereich ist eine geringe Infiltration in das α - Al_2O_3 -Substrat erkennbar, die sich nicht negativ auf die Schichtausbildung ausgewirkt hat. In Abbildung 30-a und Abbildung 30-d ist die Mikrostruktur der Bruchfläche- bzw. Oberfläche der zweiten Al_2O_3 -Zwischenschicht zu erkennen. Sie besteht aus plättchenförmigen ca. $20\text{--}40\text{ nm}$ langen γ - Al_2O_3 -Partikeln. Abbildung 30-c zeigt einen Bereich der Oberfläche der zweiten γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht in geringerer Vergrößerung. In diesem ca. $25 \times 36\text{ }\mu\text{m}$ großen Bereich sind keine Fehlstellen wie z.B. Risse oder unbeschichtete Stellen zu erkennen.

Aus der Analyse mittels REM können keine Rückschlüsse auf das Permeation oder die Porengröße des γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbundes gezogen werden.

4.2.2.1. Permeations- und Permporosimetriemessungen

Zur Untersuchung der Permeation wurden Einzelgasmessungen mit den Gasen He , H_2 , CO_2

und N₂ durchgeführt. Abbildung 31 zeigt die Abhängigkeit der Permeation von den verwendeten Gasen sowie die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Permeation bei der Messung mit H₂ und CO₂.

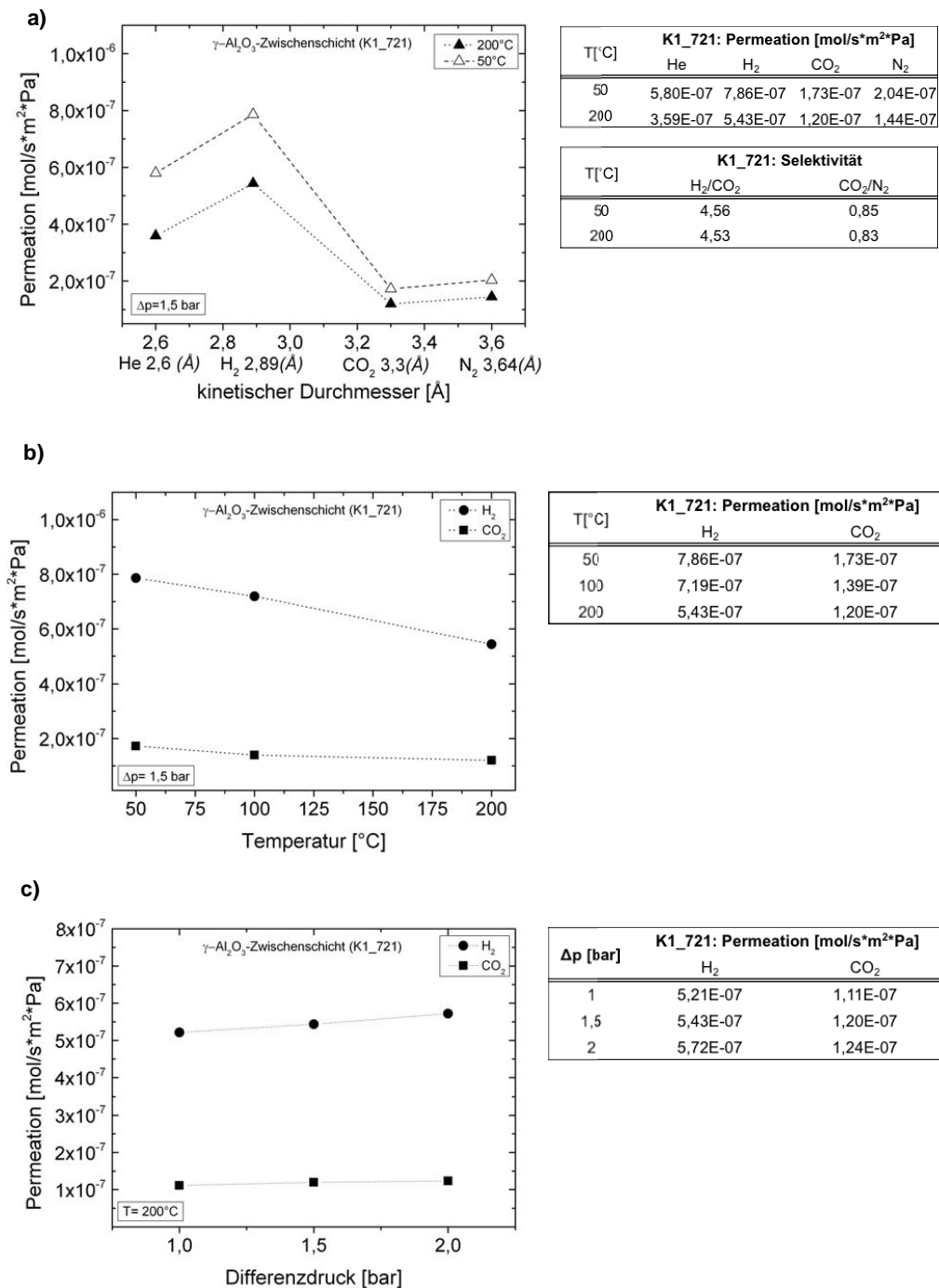


Abbildung 31: Darstellung und Werte der Permeation durch ein γ -Al₂O₃-Zwischenschichtverbund (Probe K1_721):

a) Permeation in Abhängigkeit der Messgase He, H₂, CO₂ und N₂ bei 50°C bzw. 200°C.

b) H₂ und CO₂-Permeation in Abhängigkeit der Temperatur.

Der Verlauf der Permeation in Abhängigkeit der verwendeten Gase (Abbildung 31-a) zeigt die gleiche Tendenz wie die Permeation der gleichen Gase durch das unbeschichtete α - Al_2O_3 -Substrat. Die Permeation von H_2 bzw. CO_2 durch das Substrat-Zwischenschichtsystem nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur ab (Abbildung 31-b). Bei diesen Proben wurde zusätzlich die Abhängigkeit des Differenzdruckes gemessen. Hier zeigt sich ein nahezu linear ansteigender Verlauf mit steigendem Differenzdruck (Abbildung 31-c). Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass in dem γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund der Gastransport ebenfalls durch Knudsen-Diffusion erfolgt. Im direkten Vergleich mit dem unbeschichteten α - Al_2O_3 -Substrate (Probe K1_454) nimmt die H_2 -Permeation durch das Substrat-Zwischenschicht-Systems (Probe K1_721) um den Faktor 1,46, die CO_2 -Permeation um den Faktor 1,35 ab. Hier ist zu beachten, dass die γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten nicht auf dem Substrat K1_454 abgeschieden wurden, sondern auf einem α - Al_2O_3 -Substrat einer anderen Herstellungcharge. Daher und aufgrund der deutlich unterschiedlichen Schichtdicken des Substrates sowie des Zwischenschichtverbundes und den damit verbundenen Strömungswiderständen, kann aus diesem Vergleich nicht auf die Porengröße des γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbundes geschlossen werden.

Im Anschluss wurde an dem Substrat-Zwischenschicht-System (Probe K1_721) eine Permporosimetriemessung durchgeführt. Abbildung 32 zeigt den Verlauf der He-Permeation in Abhängigkeit relativen Feuchte.

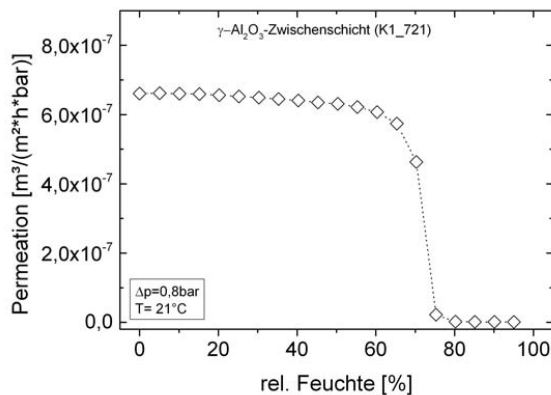


Abbildung 32: He-Permeation in Abhängigkeit der relativen Feuchte des Gases (Permporosimetrie) (Probe K1_721).

Die Permeation des Trägergases nimmt im Bereich von 0%-60% relativer Feuchte leicht ab. Ab einer relativen Feuchte von ca. 75 % setzt eine deutliche Abnahme ein. Bei 80% relativer Feuchte geht die Permeation gegen null. Die bei 60% relativen Feuchte einsetzende Verblockung der Poren durch Kondensation des Wassers, lässt nach der Kelvin-Gleichung darauf schließen, dass in dem γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund ein geringer Anteil an Poren in der Größenordnung von 2 nm enthalten ist. Die deutliche Abnahme bei 70% relativen Feuchte und die vollständige Verblockung bei 80% relativen Feuchte lässt unter Verwendung

der Kelvingleichung den Schluss zu, dass der Hauptanteil der vorhandenen Poren einen Porendurchmesser im Bereich 3-5 nm aufweist. Der größte nachweisbare Porendurchmesser liegt bei ca. 5 nm

4.2.2.2. Modellierung des Gastransportes

Die durchgeführten Permeationsmessungen lassen auch im γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund auf einen Gastransport durch Knudsen-Diffusion schließen. Daher wurde hier analog zum α - Al_2O_3 -Substrat eine Modellierung mit dem Binary-Friction-Modell durchgeführt. Zur Ermittlung der notwendigen Parameter wurden hier druckabhängige Einzelgaspermeationsmessungen durchgeführt.

Aus linearen Fits konnten die notwendigen Faktoren der anteiligen Knudsen Permeation sowie der anteiligen Permeation durch viskoses Fließen bestimmt werden. Aus diesen Faktoren konnte das Verhältnis von Porosität zu Tortusität zu 0,02 errechnet werden sowie ein mittlerer Porendurchmesser von 4 nm. Die Messungen erfolgten an der Probe K1_721, für die zuvor in der Permporosimetriemessung ein maximaler Porendurchmesser von ca. 5 nm gemessen wurde. Dies zeigt, dass die Methode zur Ermittlung des Porendurchmessers in guter Übereinstimmung mit der Permporosimetriemessung liegt. Abbildung 33 zeigt den Vergleich der experimentell gemessenen Permeation mit der nach dem Binary-Friction-Modell berechneten Permeation für He, H₂, und CO₂.

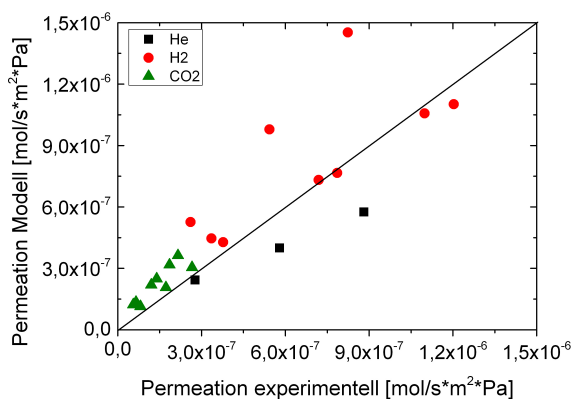


Abbildung 33: Vergleich der Permeation der Gase He, H₂ und CO₂ zwischen den experimentell gemessene und Nach dem Binary-Friction-Modell errechneten Werten.

Die hier experimentell Ermittelten Werte zeigen zum Teil eine deutliche Abweichung gegenüber den mittels des Modelles berechneten Werten. Ursachen hierfür könnten in der Ermittlung der für das Modell notwendigen Parameter. Die Modellierung der Permeation durch das α - Al_2O_3 -Substrat, die eine bessere Übereinstimmung zwischen experimentellen und errechneten Daten zeigte, basierte im Gegensatz zu der hier gezeigten Modellierung auf

Stoffdaten die durch direkte Messung (Quecksilberporosimetrie) erhoben wurden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die notwendigen Stoffparameter des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbundes zukünftig durch alternative Messungen erfolgen sollte.

4.2.2.3. Zusammenfassung

Aus der durchgeführten Charakterisierung lässt sich schlussfolgern, dass die mittlere Schichtdicke des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht-System ca. 5 μm betrug und eine homogenen Oberfläche vorlag.

Durch die Einzelgasmessungen wurde nachgewiesen, dass der Gastransport in den $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten ebenfalls durch Knudsen-Diffusion erfolgt. Gegenüber dem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat ergab sich eine Abnahme der Permeation durch die aufgetragenen Zwischenschichten. Aus der Permporosimetriemessung ließ sich eine maximale Porengröße von 5 nm ermitteln. Alle gemessenen Werte lagen im erwarteten Bereich, der das erfolgreiche Aufbringen der Funktionsschicht in Aussicht stellte. Insbesondere die Permporosimetriemessung lieferte ein qualitativ aussagekräftiges Ergebnis. Aus diesem Grund wurden bei der Herstellung jeder standardisierten Probenreihe eine bzw. zwei Substrat-Zwischenschicht-Proben mittels Permporosimetrie charakterisiert. Abbildung 34 zeigt die vorgenommenen Messungen an Proben aus fünf Chargen (C1-C5).

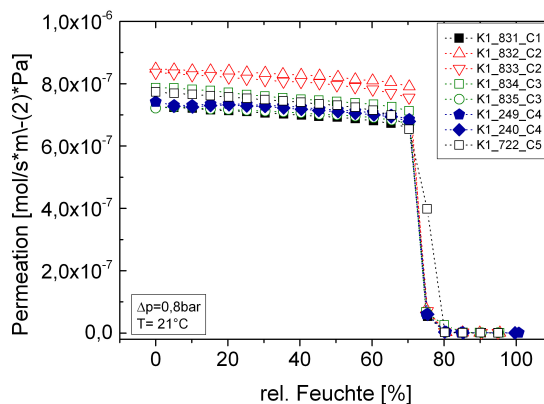


Abbildung 34: Permporosimetriemessungen an Proben aus fünf Chargen (C1-C5), die zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellt wurden.

Der Vergleich zeigt, dass die Proben aus verschiedenen Chargen hinsichtlich der maximalen Porengröße, eine sehr gute Reproduzierbarkeit aufweisen. Eine Verblockung der Poren wurde einheitlich bei 80% relativer Feuchtigkeit beobachtet, was einer Porengröße von 5 nm entspricht. Die Permeation bei 0% Feuchtigkeit stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit ebenfalls gut überein. Lediglich die Proben der Charge 2 (C2) liegen etwas höher. Der Grund hierfür war vermutlich die etwas geringere Schichtdicke der verwendeten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate,

die aus einer geänderten Probenherstellung hinsichtlich des Polierens resultierte. Die Chargen 1–3 wurden unter Verwendung des manuellen horizontalen Tauchbeschichtungsverfahrens hergestellt. Die Chargen 4 und 5 wurden unter Verwendung des computergestützten Tauchbeschichtungsverfahrens hergestellt. Aus den Vergleichsmessungen kann geschlussfolgert werden, dass für die Herstellung der γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten beide Verfahren in gleicher Weise geeignet sind.

4.2.3. SiO_2 -Funktionsschicht

Die Trenneigenschaften einer gradierten Membran hängen von der verwendeten Funktionsschicht ab. Im Fall von mikroporösen keramischen Gastrennmembranen erfolgt die Gastrennung über einen partiellen oder totalen Molekularsiebeffekt (vgl. Abschnitt 2.4). Die Poren bzw. die freien Volumina der Funktionsschicht müssen dementsprechend in der gleichen Größenordnung liegen wie die kinetischen Durchmesser der zu trennenden Gase. Amorphe SiO_2 -Schichten erfüllen diese Randbedingungen, insbesondere wenn eine Trennung von H_2/CO_2 angestrebt wird. Dieses Potential ist durch eine Reihe von Literaturstellen belegt [8] [13]. Daher wurde in dieser Arbeit eine SiO_2 -Funktionsschicht gewählt, um die Charakterisierungsmethoden zu evaluieren. Die SiO_2 -Sole wurden wie im Kapitel 3.1 beschrieben durch einen Sol-Gel-Prozess hergestellt und mittels eines horizontalen Tauchbeschichtungsverfahrens als Schicht abgeschieden. Abbildung 35 zeigt REM-Aufnahmen einer gradierten Gastrennmembran bestehend aus einem α - Al_2O_3 -Substrat, einem γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund und einer ebenfalls in zwei Beschichtungsschritten aufgetragenen SiO_2 -Funktionsschicht.

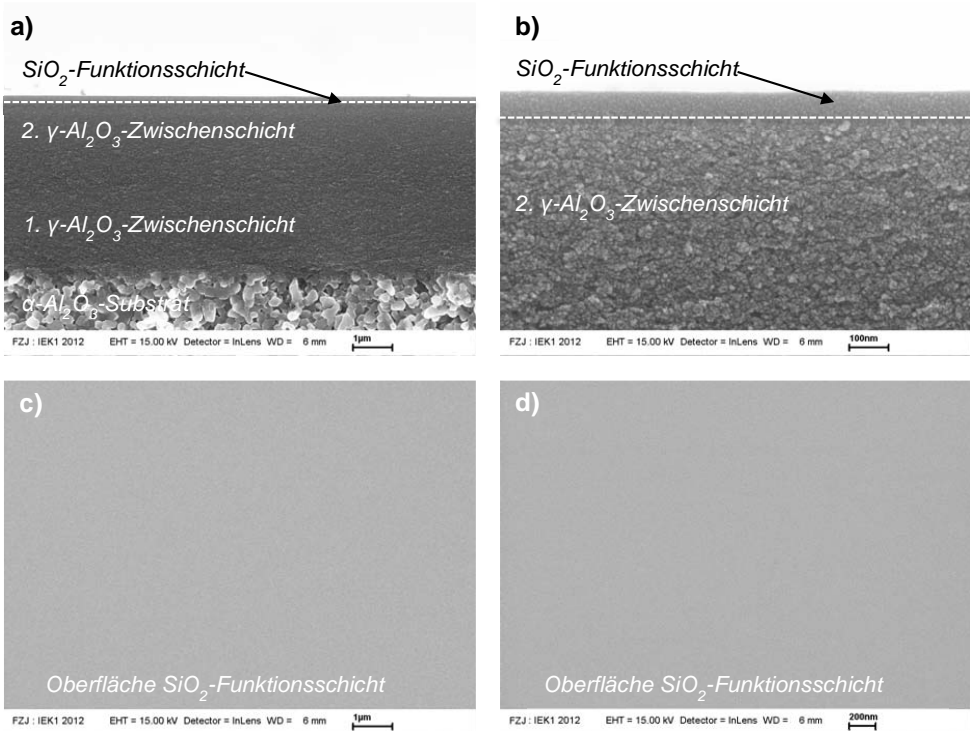


Abbildung 35: REM-Aufnahmen eines SiO₂-Funktionsschichtverbundes auf einem γ -Al₂O₃-Zwischenschichtverbund getragen von einem α -Al₂O₃-Substrat (Probe K1_818_R1) a) Aufnahme der Bruchfläche bestehend aus dem SiO₂-Funktionsschichtverbund der 1. und 2. γ -Al₂O₃-Zwischenschicht und dem α -Al₂O₃-Substrat; b) Bruchfläche der 2. γ -Al₂O₃-Zwischenschicht und des SiO₂-Funktionsschichtverbundes; c) und d) Oberfläche der SiO₂-Funktionsschicht in verschiedenen Vergrößerungen.

Abbildung 35-a zeigt die Bruchfläche durch die gradierte Membran. Der SiO₂-Funktionsschichtverbund ist nur schwer von der γ -Al₂O₃-Zwischenschicht zu unterscheiden. In Abbildung-b ist der Übergang zwischen 2. γ -Al₂O₃-Zwischenschicht und dem SiO₂-Funktionsschichtverbund in höherer Vergrößerung dargestellt. Hier lässt sich eine gesamt Dicke des SiO₂-Schichtverbundes von ca. 100 nm ermitteln. Ein eindeutige Trennung zwischen den beiden aufgetragenen Schichten im SiO₂-Schichtverbund ist nicht erkennbar. Abbildung 35-c und

Abbildung 35-d zeigen die Oberfläche der SiO₂-Funktionsschicht. Fehlstellen sind in beiden Vergrößerungen für den aufgenommen Bereich nicht zu erkennen. In Abbildung 35-d ist die Mikrostruktur der Oberfläche nur ansatzweise zu erkennen. Genaue Rückschlüsse auf die Porengröße und Partikelgrößen können aus diesen Aufnahmen nicht gezogen werden.

Die geringe Dicke von ca. 100 nm des SiO₂-Schichtverbundes ist aus Sicht der Permeationseigenschaften der gradierten Membran von Vorteil. Es besteht jedoch nur eine

geringe Toleranz, um Fehler in den Zwischenschichtverbund auszugleichen. Weiterhin ist eine Funktionsschicht dieser Dicke anfällig gegen Korrosions- oder Abrasionsprozesse im späteren Membranbetrieb.

4.2.3.1. Einzel- und Mischgasmessungen im Cross-Flow-Betrieb

Zur Bestimmung der Permeation und Selektivität von gradierten SiO₂-Membranen wurden Permeationsversuche durchgeführt. Ein direkter Vergleich zwischen zwei SiO₂-Membranen (K1_813 und K1_814), die nach dem beschriebenen standardisierten Herstellungsprozess mittels Tauchbeschichtung hergestellt wurden, erfolgte an der beschriebenen Cross-Flow-Permeationsanlage der University of Alberta (Kanada). Abbildung 36 zeigt die H₂ und CO₂-Permeation beider Membrane in Abhängigkeit der Temperatur bei einem Differenzdruck von 4 bar.

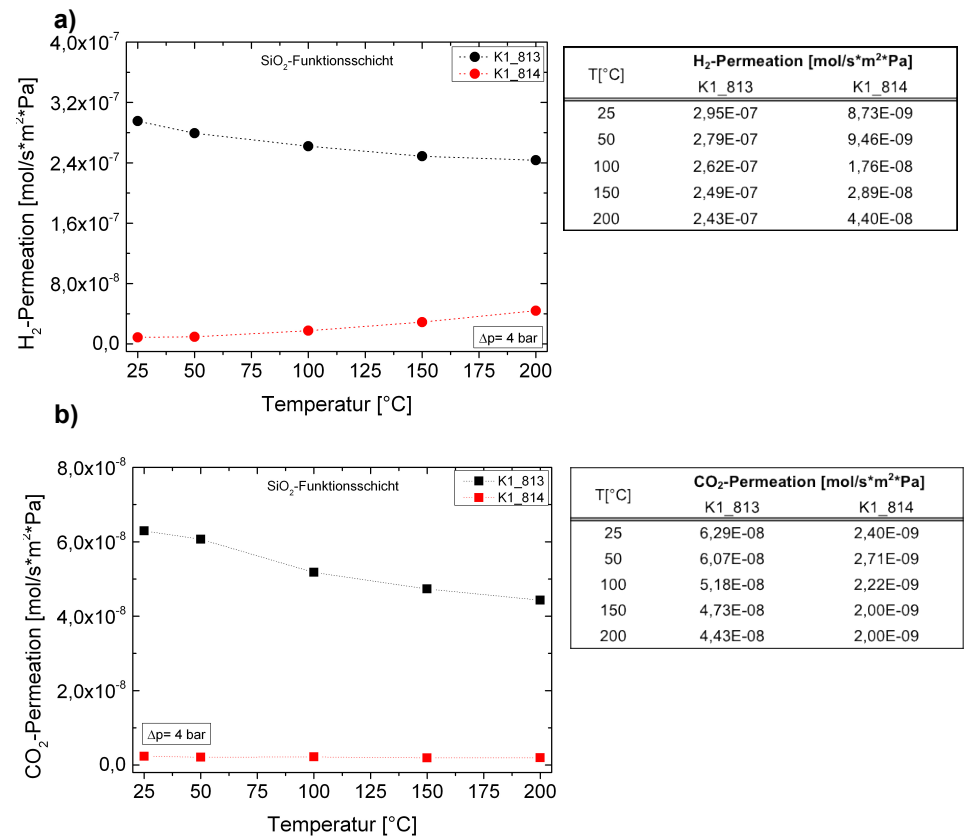


Abbildung 36: Permeation in Abhängigkeit der Temperatur: a) H₂-Permeation der Membrane K1_813 und K1_814 b) CO₂-Permeation der Membrane K1_813 und K1_814.

Die H₂-Permeation der beiden Proben (Abbildung 36-a) verläuft mit ansteigender Temperatur

gegenläufig. Im Fall der Probe K1_813 nimmt die H₂-Permeation um den Faktor 1,2 ab wohingegen die H₂-Permeation der Probe K1_814 um den Faktor 5,0 zunimmt. Die CO₂-Permeation (Abbildung 36-b) der Probe K1_813 nimmt um den Faktor 1,42 ab und die der Probe K1_814 um den Faktor 1,35. In Abbildung 37 ist die H₂- und CO₂-Permeation in Abhängigkeit des Differenzdruckes bei einer Messtemperatur von 200°C gezeigt.

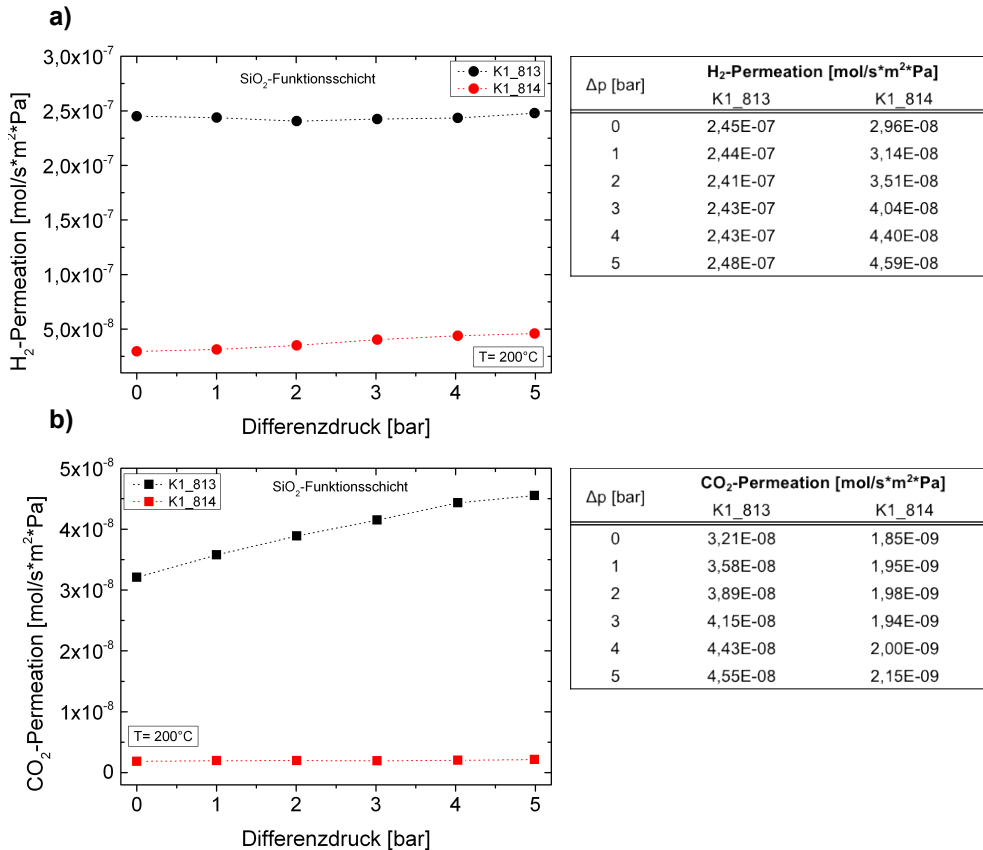


Abbildung 37: Permeation in Abhängigkeit des Differenzdruckes:

- a) H₂-Permeation der Membrane K1_813 und K1_814
- b) CO₂-Permeation der Membrane K1_813 und K1_814.

Die H₂-Permeation der Probe K1_813 bleibt bei steigendem Differenzdruck nahezu gleich, während die H₂-Permeation der Probe K1_814 um den Faktor 1,55 ansteigt. Die Messung der CO₂-Permeation zeigt, dass sie im Fall der Probe K1_813 um Faktor 1,42 zunimmt und bei der Probe K1_814 nahezu unverändert bleibt.

Die Messungen zeigen ein deutlich unterschiedliches Verhalten der untersuchten Membrane. Auf Basis der Messdaten kann geschlossen werden, dass im Fall der Membran K1_813 der Gastransport über einen Knudsen-Mechanismus erfolgt, wohingegen bei der Membran K1_814 ein aktivierter Transport durch einen partiellen Molekularsiebeffekt auftritt.

Insbesondere das gegenläufige Verhalten der H_2 -Permeation mit steigender Temperatur sowie die unterschiedliche Druckabhängigkeit der CO_2 -Permeation sind eindeutige Hinweise. Aus den unterschiedlichen Gastransportmechanismen resultieren entsprechende H_2/CO_2 -Selektivitäten von 5 für die Membran K1_813 und 23 für die Membran K1_814 (jeweils bei 4 bar Differenzdruck und $200^\circ C$). Beide Membrane wurden nach dem in dieser Arbeit verwendeten standardisierten Verfahren hergestellt. Der Unterschied resultiert vermutlich durch eine Beschädigung der Membran K1_813 die nachträglich bereits per Auge deutlich sichtbar war.

Ein Vergleich der H_2 - und CO_2 -Permeation der Membran K1_813 mit den entsprechenden Permeationen der $\gamma-Al_2O_3$ -Zwischenschicht der Probe K1_721 (siehe Abbildung 31) zeigt, dass sie um den Faktor 2,2 für H_2 und den Faktor 2,7 für CO_2 kleiner ist. Im Fall der Membran K1_814 ergeben sich Faktoren von 12,34 für H_2 und 59,11 für CO_2 . Dieser direkte Vergleich der Permeationen bestätigt zum einen die entstandene Trenneigenschaft und lässt darauf schließen, dass im Fall der Membran K1_813 zwar eine SiO_2 -Schicht vorhanden ist, diese aber nicht die notwendigen Eigenschaften für eine Gastrennung nach dem Molekularsiebmechanismus zeigt. Zusätzlich zu den Einzelgasmessungen wurden die Permeation beider Membrane mit einem Mischgas bestehend aus 50% H_2 und 50% CO_2 untersucht. Abbildung 38 zeigt die Druck- sowie Temperaturabhängigkeit der Mischgaspermeationsmessungen im direkten Vergleich zu den Einzelgaspermeationsmessungen für die Membrane K1_813 und K1_814. Zusätzlich sind die aus den Permeationen errechneten Selektivitäten für H_2/CO_2 angegeben.

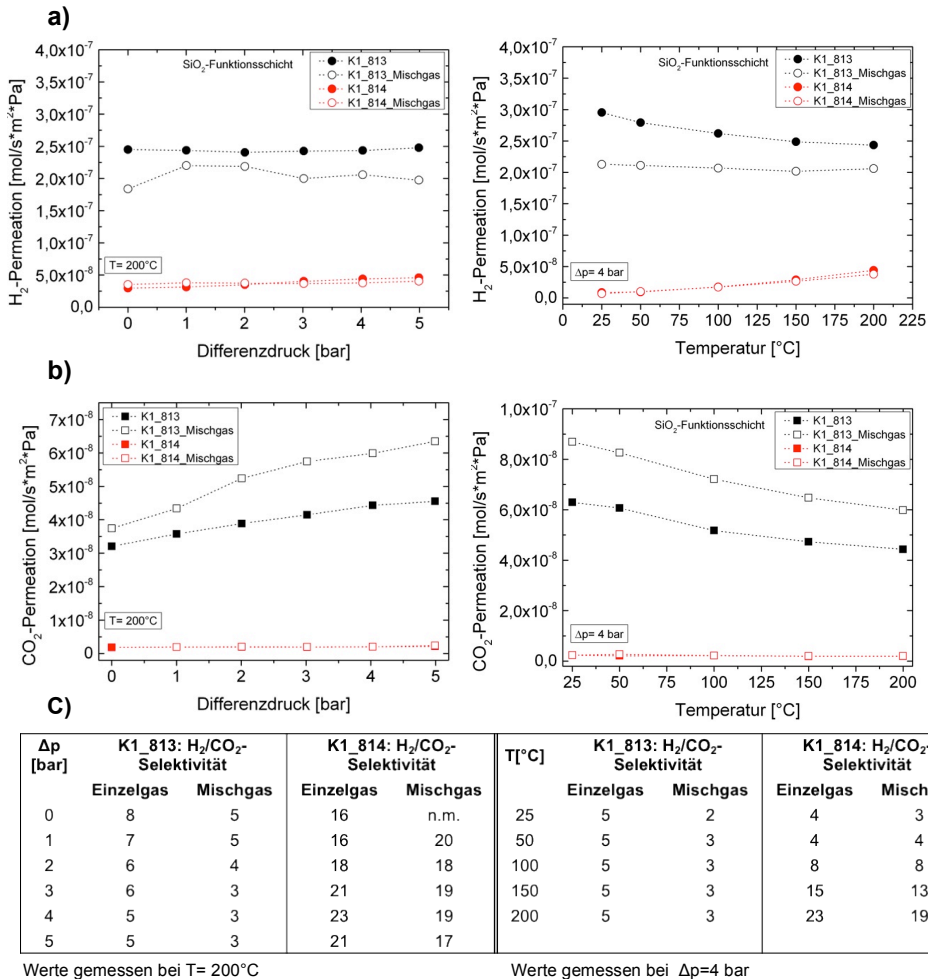


Abbildung 38: H_2 und CO_2 -Permeation von Einzelgasen im Vergleich zu der Permeation eines H_2/CO_2 -Mischgases (50/50) in Abhängigkeit der Temperatur und des Differenzdruckes gemessen an zwei Proben (K1_813/K1_814):

- a) H_2 -Permeation in Abhängigkeit des Differenzdruckes und der Temperatur.
- b) CO_2 -Permeation in Abhängigkeit des Differenzdruckes und der Temperatur.
- c) Tabelle mit den errechneten Werten der Selektivitäten der Einzel- und Mischgaspermeationsmessungen.

Die H_2 -Einzelgaspermeation (Abbildung 38-a) liegt im Fall der Probe K1_813 über der H_2 -Permeation, die bei Verwendung des Mischgases gemessen wurde. Dieses Verhalten zeigt sich sowohl in der temperaturabhängigen als auch in der differenzdruckabhängigen Messung. Die entsprechende Permeation der Probe K1_814 bleibt hingegen für beide Abhängigkeiten sowie für das Einzel- und Mischgas annähernd gleich. Ein sehr ähnliches Verhalten zeigt sich für die Membran K1_814 bei der Messung der CO_2 -Permeationen

(Abbildung 38-b). Auch hier zeigen sich nur geringfügige Unterschiede in der Permeation im Vergleich von Misch- und Einzelgasmessung, sowohl für die temperaturabhängige als auch für die differenzdruckabhängige Messung. Die Probe K1_813 zeigt eine höhere CO_2 -Permeation bei Verwendung des Mischgases im Vergleich zu den Einzelgasen. Der ansteigende Verlauf bei der differenzdruckabhängigen Messung, sowie der abfallende Verlauf der temperaturabhängigen Messung ist für das Mischgas wie für das Einzelgas annähernd gleich.

Die H_2/CO_2 -Selektivität der Probe K1_813 sinkt mit steigendem Differenzdruck von 8 auf 5 bei Messung mit Einzelgasen und von 5 auf 3 bei Mischgas. Mit steigender Temperatur ergibt sich eine konstante H_2/CO_2 -Selektivität von 5 bei den Einzelgasmessungen und eine leicht ansteigende H_2/CO_2 -Selektivität (2 auf 3) bei der Mischgasmessung.

Der Unterschied zwischen Misch- und Einzelgasmessungen ist im Fall der Membran K1_813 deutlich höher als bei der Membran K1_814. Die Differenz resultiert aus den Unterschieden der vorliegenden Gastransportmechanismen. Liegt ein Gastransport über den Mechanismus der Knudsen-Diffusion vor, können sowohl H_2 -Moleküle als auch CO_2 -Moleküle vollständig in die Poren eindringen. Im Fall eines einzelnen Gases hängt die Permeation von der Interaktion zwischen Molekül und Porenwand ab. Wird ein Gasgemisch verwendet, können zusätzlich die verschiedenen Gasmoleküle untereinander interagieren. Dies kann dazu führen, dass sich der Gesamtimpuls einer Molekülsorte ändert und so gegenüber der Messung mit Einzelgasen eine höhere oder niedrigere Permeation der Gaskomponente des Mischgases ergibt. Liegt ein Gastransport durch einen Molekularsiebeffekt vor, können nur bestimmte Gasmoleküle bevorzugt in die Poren eindringen. In diesem Fall werden diese nicht von der anderen Gaskomponente beeinflusst, und der Gastransport erfolgt quantitativ gleich für Einzel- und Mischgase. Das sich doch geringe Unterschiede wie bei der Membran K1_814 zeigen liegt in der Regel an der Überlagerung von anderen Gastransportmechanismen wie z.B. durch Adsorption beeinflusste Gasdiffusion.

4.2.3.2. Einzelgasmessungen im Dead-End-Betrieb

Durch die gezielte Charakterisierung mit der am IEK-1 betriebenen Dead-End-Permeationsanlage konnten die in Kanada erzielten Ergebnisse bestätigt und weitere im Rahmen dieser Arbeit hergestellte SiO_2 -Membrane hinsichtlich ihrer qualitativen und quantitativen Eigenschaften charakterisiert werden. Die Messungen erfolgten nach einer festgelegten Messroutine. Es wurde die Permeation von He , H_2 , CO_2 und N_2 gemessen und aus den Werten die entsprechende Selektivität errechnet. Für eine direkte Vergleichbarkeit mit den Cross-Flow-Messungen wurde jeweils eine Temperatur von 200°C und ein Differenzdruck von 4 bar eingestellt.

Im Fokus standen zwei Probenreihen R1 und R2. Die Probenreihe R1 wurde mittels des manuellen Tauchbeschichtungsverfahrens hergestellt und die Membrane bestanden aus zwei aufgetragenen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten und zwei aufgetragenen SiO_2 -Funktionsschichten. Die Steuerung des Rotationsarmes des Tauchbeschichters erfolgte in

dieser Serie durch manuelle Einstellung an einem Potentiometer, so dass eine exakte Einstellung der Tauchgeschwindigkeit nur bedingt möglich war. Die Reihe R2 wurde mittels des computergestützten Tauchbeschichtungsverfahrens hergestellt. Hier erfolgte die Steuerung des Tauchbeschichters durch einen Computer, wodurch eine höhere Konstanz der Tauchgeschwindigkeiten erreicht wurde. Analog zu dem manuellen Verfahren wurden in der Probenreihe R2 zunächst zwei SiO_2 -Funktionsschichten aufgetragen. Die anschließend durchgeführte Einzelgasmessung an der ersten Probe zeigte eine vergleichsweise hohe H_2 -Permeation und eine schlechte H_2/CO_2 -Selektivität von 8. Anhand dieses Ergebnisses wurde vermutet, dass die Schichtdicke des aufgetragenen SiO_2 -Schichtverbundes zu gering war bzw. dass Defekte auftraten. Demzufolge wurden die restlichen Proben mit zwei weiteren SiO_2 -Schichten versehen. Abbildung 39 zeigt den Vergleich der gasartabhängigen Permeation für Proben der Reihe R2 mit zwei SiO_2 -Schichten (K1_723) und mit vier SiO_2 -Schichten (K1_728).

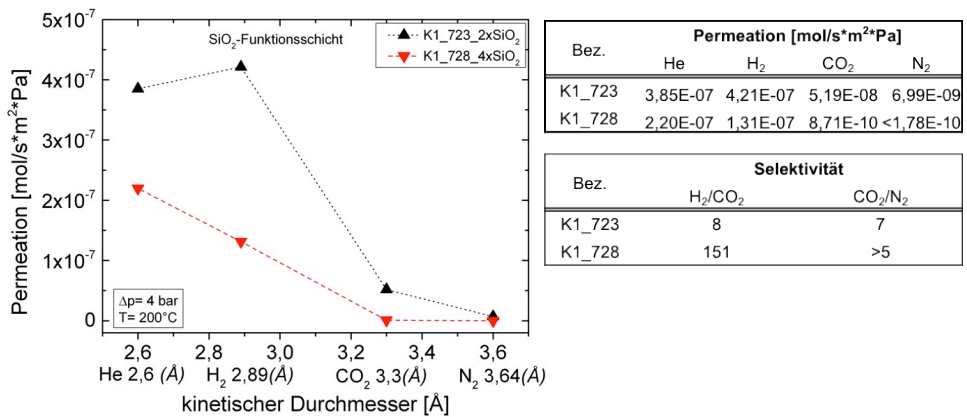


Abbildung 39: Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers verschiedener Messgase (He, H₂, CO₂ und N₂) gemessen an zwei Probe der Messreihe R2:
 K1_723 mit zwei aufgetragenen SiO_2 -Funktionsschichten
 K1_728 mit vier aufgetragenen SiO_2 -Funktionsschichten

Die Vergleichsmessung zeigt, dass durch das Aufbringen zweier zusätzlicher SiO_2 -Funktionsschichten die H_2 -Permeation um den Faktor 3,21 und die CO_2 -Permeation um den Faktor 59,58 abnimmt. Daraus resultiert eine deutlich höhere H_2/CO_2 -Selektivität von 151. Zur Klärung der Ursache für dieses Verhalten wurden Proben dieser Versuchsreihe mit 2 bzw. 4 SiO_2 -Funktionsschichten im REM untersucht. Abbildung 40 zeigt den direkten Vergleich der Bruchfläche sowie der Oberfläche der Proben.

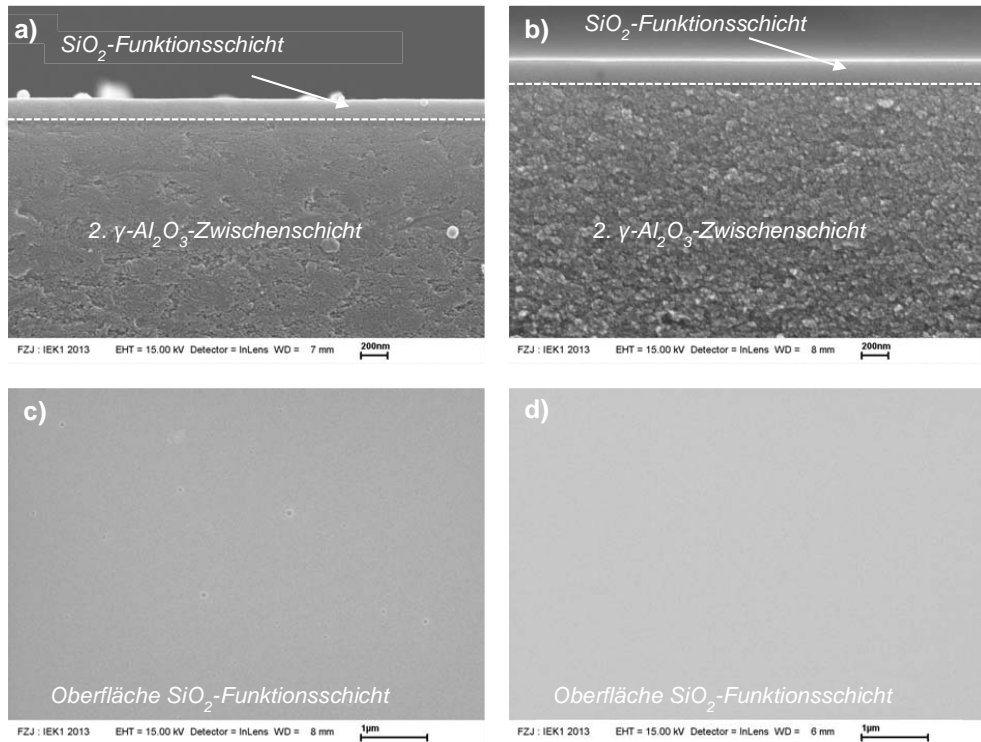


Abbildung 40: REM-Aufnahmen der Bruch- und Oberflächen von Proben beschichtet mit 2- bzw. 4-SiO₂-Funktionsschichten (Proben K1_723_2xSiO₂ und K1_728_4xSiO₂): a) Bruchfläche: zweite γ-Al₂O₃-Zwischenschicht und SiO₂-Schicht einer Probe mit 2 SiO₂-Schichten b) Bruchfläche: zweite γ-Al₂O₃-Zwischenschicht und SiO₂-Schicht einer Probe mit 4 SiO₂-Schichten c) Oberfläche: SiO₂-Schicht einer Probe mit 2 SiO₂-Schichten d) Oberfläche: SiO₂-Schicht einer Probe mit 4 SiO₂-Schichten.

Abbildung 40-a und Abbildung 40-b zeigen die Bruchflächen von Proben beschichtet mit 2- bzw. 4 SiO₂-Funktionsschichten. Die Probe mit einem Funktionsschichtverbund aus 2 SiO₂-Schichten weist eine Dicke von ca. 100 nm, und die Probe mit einem Funktionsschichtverbund aus 4 SiO₂-Schichten eine Dicke von ca. 175 nm auf. Die Oberfläche der Probe mit 2 SiO₂-Sichten (Abbildung 40-c) deuten einige Stellen auf eine inhomogene Schichtausbildung hin. Die Oberfläche der Probe mit 4 SiO₂-Sichten (Abbildung 40-d) erscheint sehr homogen beschichtet und zeigt im untersuchten Bereich keinerlei Fehlstellen. Die detaillierte Analyse der Oberflächenqualität von SiO₂-Funktionsschichten wird im 4.4.4 präsentiert.

Aufgrund der besseren Trenneigenschaften wurden insgesamt 6 Proben in dieser Messreihe mit einem SiO₂-Schichtverbund bestehend aus 4 nacheinander aufgetragenen Schichten hergestellt. Tabelle 15 zeigt die Werte der Permeation der einzelnen Gase und die hieraus errechneten Werte der H₂/CO₂- und CO₂/N₂-Selektivität.

Tabelle 15: Permeationswerte und Selektivitäten von SiO₂-Membranen hergestellt in der Probenreihe R2 mit jeweils 4 SiO₂-Schichten und 2 γ-Al₂O₃-Zwischenschichten .

Bez.	Permeation [mol/s·m ² ·Pa]				Selektivität	
	He	H ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /N ₂
K1_729_R2	3,55E-07	3,70E-07	3,48E-08	4,35E-09	11	8
K1_725_R2	2,95E-07	2,50E-07	6,50E-09	4,62E-10	38	14
K1_757_R2	1,94E-07	1,00E-07	1,79E-09	9,95E-10	56	2
K1_724_R2	2,92E-07	2,37E-07	4,06E-09	<1,78E-10	58	>23
K1_728_R2	2,20E-07	1,31E-07	8,71E-10	<1,78E-10	151	>5
K1_759_R2	1,79E-07	6,55E-08	3,26E-10	5,81E-10	201	1

Die Werte zeigen, dass alle H₂/CO₂-Selektivitäten über 10 liegen. Außer der Membran K1_729_R2 zeigen alle weiteren Proben dieser Messreihe eine direkte Abhängigkeit von den kinetischen Durchmessern der eingesetzten Gase. Die Membran K1_759_R2 mit der höchsten H₂/CO₂- Selektivität von 201 zeigte für He, H₂ und CO₂, im Vergleich zu den anderen Membranen dieser Probenreihe die niedrigste Permeation. Der Vergleich der einzelnen Permeationswerte zeigt, dass keine hohe Reproduzierbarkeit in dieser Messreihe erzielt werden konnte. In Tabelle 16 sind die Abweichungsfaktoren gezeigt, die sich aus dem Quotienten der einzelnen gasartabhängigen Permeationen der Membran K1_759_R2 (beste H₂/CO₂-Selektivität) und der angegebenen Membrane für die jeweiligen Gase ergeben.

Tabelle 16: Abweichungsfaktoren aus den Quotienten der einzelnen Permeationen der Membran K1_759_R2 mit der jeweils angegebenen Membran.

Bez.	Unterschied (Faktor) zu K1_759_R2				Selektivität H ₂ /CO ₂
	He	H ₂	CO ₂	N ₂	
K1_729_R2	2,0	5,6	106,8	7,5	11
K1_725_R2	1,6	3,8	20,0	0,8	38
K1_757_R2	1,1	1,5	5,5	1,7	56
K1_724_R2	1,6	3,6	12,5	0,3	58
K1_728_R2	1,2	2,0	2,7	0,3	151
K1_759_R2	1,0	1,0	1,0	1,0	201

Dieser Vergleich zeigt, dass tendentiell mit abnehmender H₂/CO₂-Selektivität die Permeationsraten für He und H₂ sowie insbesondere für CO₂ zunehmen. Der Vergleich bezüglich der N₂-Permeation lässt keinen eindeutigen Schluss zu, da teilweise die Nachweisgrenze unterschritten wurde. In der Tendenz liegt die Abweichung hier deutlich unter der von CO₂.

Ein ähnliches Verhalten konnte innerhalb der Probenreihe R1 festgestellt werden. Tabelle 17 zeigt die gemessenen Werte der Permeation der einzelnen Gase und die hieraus errechneten Werte der H₂/CO₂- und CO₂/N₂-Selektivität der Probenreihe R1.

Tabelle 17: Permeationswerte und Selektivitäten von SiO₂-Membranen hergestellt in der Probenreihe R1.

Bez.	Permeation [mol/s·m ² ·Pa]				Selektivität	
	He	H ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /N ₂
K1_821_R1	3,35E-07	1,31E-07	2,04E-08	8,12E-10	6	25
K1_825_R1	1,67E-07	3,78E-08	1,44E-09	<1,78E-10	26	>8
K1_828_R1	1,93E-07	1,51E-07	5,47E-09	2,42E-09	28	2
K1_822_R1	2,13E-07	2,15E-08	5,33E-10	3,14E-10	40	2
K1_817_R1	2,44E-07	3,21E-08	5,15E-10	1,66E-10	62	3
K1_820_R1	2,21E-07	4,73E-08	4,98E-10	1,78E-10	95	3
K1_823_R1	1,23E-07	1,74E-08	<1,78E-10	<1,78E-10	>98	>1
K1_824_R1	1,26E-07	1,78E-08	<1,78E-10	<1,78E-10	>100	>1
K1_819_R1	2,36E-07	2,89E-08	2,43E-10	<1,78E-10	119	1

Die Probenreihe R1 besteht aus 9 Proben und wurde mit dem manuellen Tauchbeschichtungsverfahren hergestellt. In diesem Fall wurden die Abweichungsfaktoren der einzelnen Permeationen in Bezug auf die Membran K1_819_R1 (beste H₂/CO₂-Selektivität) errechnet. Dabei wurden Membrane bei denen das Detektionslimit bei der CO₂-Permeationsmessung unterschritten wurde nicht mit einbezogen. Tabelle 18 zeigt die errechneten Abweichungsfaktoren.

Tabelle 18: Abweichungsfaktoren aus den Quotienten der einzelnen Permeationen der Membran K1_819_R1 mit der jeweils angegebenen Membran.

Bez.	Unterschied (Faktor) zu K1_819_R1				Selektivität H ₂ /CO ₂
	He	H ₂	CO ₂	N ₂	
K1_821_R2	1,4	4,5	83,9	4,6	6
K1_825_R2	0,7	1,3	5,9	1,0	26
K1_828_R2	0,8	5,2	22,5	13,6	28
K1_822_R2	0,9	0,7	2,2	1,8	40
K1_817_R2	1,0	1,1	2,1	0,9	62
K1_820_R2	0,9	1,6	2,0	1,0	95
K1_819_R2	1,0	1,0	1,0	1,0	119

Im Gegensatz zu der Probenreihe R2 zeigt die Membran mit der besten Selektivität dieser Probenreihe (K1_819_R2) nicht für alle Gase die niedrigste Permeation. Die jeweiligen Permeationen weichen auch in dieser Probenreihe deutlich voneinander ab. Die Abweichungsfaktoren bezogen auf die Membran K1_819_R2 zeigen dabei ebenfalls jeweils einen Anstieg für He, H₂ und CO₂ und eine niedrigere Abweichung von N₂.

Abbildung 41 zeigt die Proben mit H₂/CO₂-Selektivitäten über 50 beider Probenreihen im direkten Vergleich.

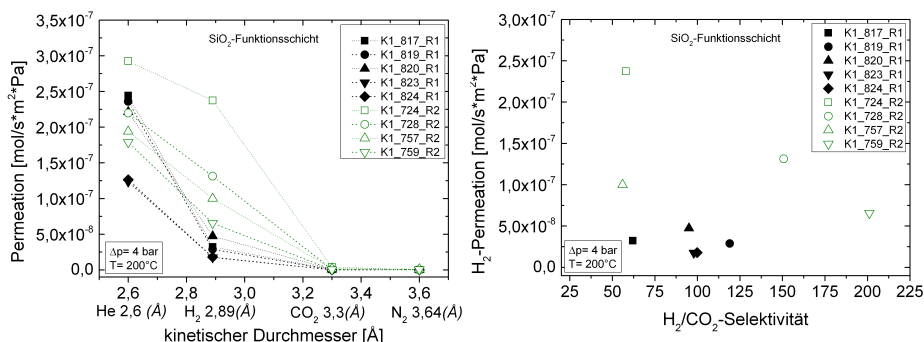


Abbildung 41: Vergleich der Probenreihen R1 und R2:

- Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der Messgase.
- H₂-Permeation in Abhängigkeit der H₂/CO₂-Selektivität.

Abbildung 41-a zeigt die Abhängigkeit der Permeation von den kinetischen Durchmessern der verwendeten Messgase. Für alle Proben nimmt die Permeation mit steigendem kinetischen Durchmesser ab. Abbildung 41-b zeigt die H₂-Permeation in Abhängigkeit der H₂/CO₂-Selektivität. Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, dass die Proben der Probenreihe 2 (R2) jeweils eine höhere H₂-Permeation zeigen und in zwei Fällen zusätzlich eine höhere H₂/CO₂-Selektivität.

4.2.3.3. Zusammenfassung und Diskussion

Die durchgeführte Charakterisierung zeigt, dass die Herstellung von H₂/CO₂-selektiven gradierten SiO₂-Membranen mit den verwendeten Herstellungsmethoden möglich ist. Die maximale H₂/CO₂-Selektivität der hergestellten Proben lag bei 201. Durch den direkten Vergleich der Membrane K1_813 und K1_814 in der Cross-Flow-Permeationsanlage konnte durch druck- und temperaturabhängige Permeationsmessungen gezeigt werden, dass die Permeation der Membran K1_813 ein für Knudsen-Diffusion typisches Verhalten zeigte, wohingegen aus den Permeationsmessungen an der Membran K1_814 auf einen Gastransport durch einen partiellen Molekularsiebeffekt geschlossen werden konnte. Im Vergleich zu den Permeationswerten des Systems, das nur aus α -Al₂O₃-Substrat und γ -Al₂O₃-Zwischenschichtverbund bestand, zeigten beide SiO₂-Membrane eine niedrigere H₂- und CO₂-Permeation. Die H₂- und CO₂-Permeation der Membran K1_813 nahm dabei gleichmäßiger ab (Faktor 2,2 für H₂ und 2,7 für CO₂) als die entsprechenden Permeationen der Membran K1_814 (Faktor 12,34 für H₂ und Faktor 59,11 für CO₂). Entsprechend dem porengrößenabhängigen Gastransportverhalten beider Membrane kann geschlossen werden, dass eine gleichmäßige Abnahme der Permeation für alle Gase eintritt, wenn Poren in einem Größenbereich vorliegen, in dem der Gastransport durch Knudsen-Diffusion stattfindet, wohingegen eine ungleichmäßigere Abnahme erfolgt, wenn kleinere Poren vorliegen, die einen molekularsiebeffektbasierten Gastransport zeigen. Die Hypothese der

gleichmäßigen Abnahme der Permeation im Falle von Porengrößen, bei denen Knudsen-Diffusion auftritt, wird gestützt durch den Vergleich der Permeation der Messgase durch das unbeschichtete und mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbund beschichtete $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat. Die Permeationen weichen in diesem Fall um den Faktor 1,7 für He, 1,5 für H_2 , 1,4 für CO_2 und 1,5 für N_2 ab. Die Porengröße wird hier nachweislich von ca. 80 nm auf 4 nm reduziert und beide Systeme zeigen einen knudsenbasierten Gastransport. Dies lässt den Schluss zu, dass aus der Abhängigkeit der Abnahme der Permeation verschiedener Gase, auf die Qualität der SiO_2 -Funktionsschicht geschlossen werden kann.

Die Permeationsmessungen an den SiO_2 -Membranen der Probenreihe R1 und R2 haben gezeigt, dass hier jeweils keine ausreichende Reproduzierbarkeit vorlag. Der Grund hierfür sind wahrscheinlich unterschiedliche Mikrostrukturen der jeweiligen SiO_2 -Funktionsschichten. Hier stellt sich die Frage, in welcher Größenordnung die abweichenden freien Volumina jeweils liegen. Eine Hypothese in diesem Zusammenhang geht davon aus, dass größere freie Volumina durch Fehlstellen erzeugt werden, die aus Fremdkontamination oder einen ungeeigneten Untergrund resultieren. In diesem Fall wäre von Defekten bis hin in den μm -Bereich auszugehen. Bezieht man darauf die zuvor getroffene Hypothese, dass bereits durch vorhandene Poren im nm-Bereich der ursprünglich durch einen Molekularsiebeffekt hervorgerufene Gastransport durch einen Gastransport durch Knudsen-Diffusion überlagert wird, sind beide Hypothesen im Fall der SiO_2 -Membrane mit niedriger Selektivität im Einklang. Betrachtet man die SiO_2 -Membrane mit höheren H_2/CO_2 -Selektivitäten, stellt man innerhalb einer Messreihe fest, dass es trotzdem zu Abweichungen in der Permeation der verschiedenen Messgase kommt, wobei hier eine Abhängigkeit von der Gasart besteht. Dies lässt darauf schließen, dass diese Abweichungen entweder durch sehr wenige Defekte im nm-Bereich resultieren oder durch kleine Abweichungen der freien Volumina der amorphen SiO_2 -Schicht. Ein Hinweis für Abweichungen in der Mikrostruktur der SiO_2 -Schichten gibt auch der Vergleich zwischen den Probenreihen R1 und R2. Hier zeigen die SiO_2 -Membrane der Probenreihe R2 eine höhere H_2 -Permeation und teilweise bessere Selektivitäten, obwohl die Schichtdickenanalyse eine Dicke von 175 nm ergab (Probe K1_728_4x SiO_2). Eine untersuchte Probe der Probenreihe R1 (Probe K1_818_R1) ergab eine Schichtdicke von 100 nm, genauso wie eine Probe der Reihe R2 (Probe K1_723_R2), die ebenfalls nur mit 2- SiO_2 -Funktionsschichten beschichtet war. Der Vergleich der 2-fach und 4-fach beschichteten Proben in der selben Probenreihe R2 zeigt, dass die Permeation für alle Gase mit zusätzlichen SiO_2 -Schichten abnimmt. Dafür gibt es drei mögliche Erklärungsansätze: Entweder die Permeation nimmt aufgrund des erhöhten Strömungswiderstandes der aus einer dickeren Schicht resultiert ab, oder Defekte in den ersten beiden SiO_2 -Schichten, die zur Erhöhung der Permeation führten wurden abgedeckt, oder aber es haben sich unterschiedliche Mikrostrukturen in den SiO_2 -Schichten ausgebildet. Für unterschiedliche Mikrostrukturen spricht, dass im Vergleich der Probenreihe R1 zur Probenreihe R2 zwei Proben (K1_817_R1 und K1_819_R1) aus R1 (mit H_2/CO_2 -Selektivität über 50) eine höhere He-Permeation zeigen als Proben der Reihe R2. Geht man davon aus, dass in der Reihe R1 geringere Schichtdicken vorlagen, ist dieses Verhalten durch einen größeren Strömungswiderstand nicht erklärbar. Allerdings kann in der Probenreihe R1 nicht

davon ausgegangen werden, dass alle Schichtdicken identisch waren, da diese in dem manuellen Tauchbeschichtungsprozess hergestellt wurden. Bei den mittels Tintenstrahldrucken hergestellten Proben traten ähnliche Effekte auf (vgl. Abschnitt 4.3).

Um weitere Aussagen zu diesem Verhalten treffen zu können wurden die Oberflächen von hergestellten SiO_2 -Funktionsschichten mittels der in dieser Arbeit entwickelten orts aufgelösten Charakterisierung durch optische Methoden untersucht. Die Ergebnisse und die weiterführende Diskussion hierzu werden im Kapitel 4.4.4, unter Einbeziehung der auf alternativen Substraten und mittels Tintenstrahldruckens hergestellten Proben präsentiert.

4.2.4. Qualifizierung von alternativen Substraten

Neben dem standardisierten gradierten Membransystem (siehe. Abbildung 24) wurden zwei weitere gradierte SiO_2 -Membransysteme untersucht. In diesen Systemen wurde das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat aus eigener Herstellung durch kommerziell erhältliche Substrate ersetzt. Der Aufbau und die Werkstoffe des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbundes sowie des SiO_2 -Funktionsschichtverbundes wurden nicht geändert und analog zum Standardsystem hergestellt. Bei den alternativen Substraten handelte es sich ebenfalls um $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate. Das erste Substrat (Firma Pervatech) wurde laut Hersteller in einem sehr ähnlichen Herstellungsprozess wie am IEK-1 hergestellt und wies entsprechend eine sehr ähnliche Mikrostruktur auf. Das zweite Substrat (Firma Atech), war bereits gradiert aufgebaut, wobei der Träger hier durch einen Extrusionsprozess hergestellt wurde und die zusätzlichen Schichten mittels einer Suspensionsbeschichtung aufgetragen wurden (vgl. Abschnitt 3.1.1.2). Hinsichtlich der vom Hersteller angegebenen Porengröße unterschieden sich die beiden Substrate. Für das gradierte Substrat (Firma Atech [98]) wurde eine Porengröße von 50 nm angegeben und für das ungradierte Substrat (Firma Pervatech [97]) eine Porengröße von 80 nm. Bezüglich der Oberfläche wies das gradierte Substrat eine deutlich inhomogenere Oberfläche auf. Auf die Oberfläche dieser Substrate wird im Kapitel 4.4.2 näher eingegangen.

Ziel der durchgeführten Charakterisierung war es, beide $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate auf Ihre Tauglichkeit zum Einsatz im gradierten SiO_2 -Membransystem zu überprüfen. Hierbei stand im Vordergrund den Einfluss des Substrat auf das gesamte gradierte System herauszuarbeiten.

4.2.4.1. Charakterisierung eines alternativen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrates der Firma Pervatech

Das ungradierte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat (Firma Pervatech) wurde gezielt ausgewählt, da es nominell baugleich zu den $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten aus eigener Herstellung ist. Es sollte beurteilt werden, ob das Substrat der Firma Pervatech als alternatives Substrat für die eigene Membranherstellung eingesetzt werden kann und ob ggf. Qualitätsunterschiede vorliegen, die der Fertigung im industriellen Maßstab zugeordnet werden können.

Abbildung 42 zeigt REM-Aufnahmen der Oberflächen eines im Labormaßstab und industriell

hergestellten α -Al₂O₃-Substrates.

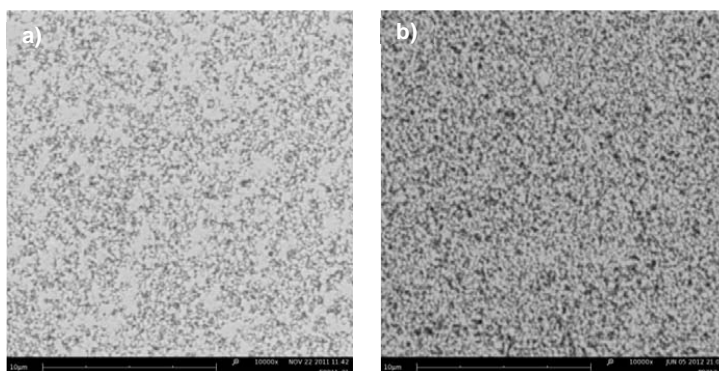


Abbildung 42: REM-Aufnahmen der Oberfläche von α -Al₂O₃-Substraten:

- a) α -Al₂O₃-Substrat aus eigener Herstellung (Probe K1_832_R1)
- b) α -Al₂O₃-Substrate aus industrieller Herstellung (Firma Pervatech) (Probe K1_810_P).

Abbildung 42-a zeigt die Oberfläche des α -Al₂O₃-Substrates aus eigener Herstellung. Der Vergleich mit der Aufnahme der Oberfläche des industriell hergestellten α -Al₂O₃-Substrates (Abbildung 42-b) lässt auf eine geringfügig dichtere Porenstruktur des α -Al₂O₃-Substrat aus eigener Herstellung schließen. Für das industriell hergestellte α -Al₂O₃-Substrat wurde eine Gesamtporosität von ca. 28 % und für das aus eigener Herstellung eine Gesamtporosität von 25 % gemessen. Abbildung 43 zeigt eine REM-Aufnahme eines größeren Bereichs der Oberfläche eines ungradienten Substrates aus industrieller Herstellung.

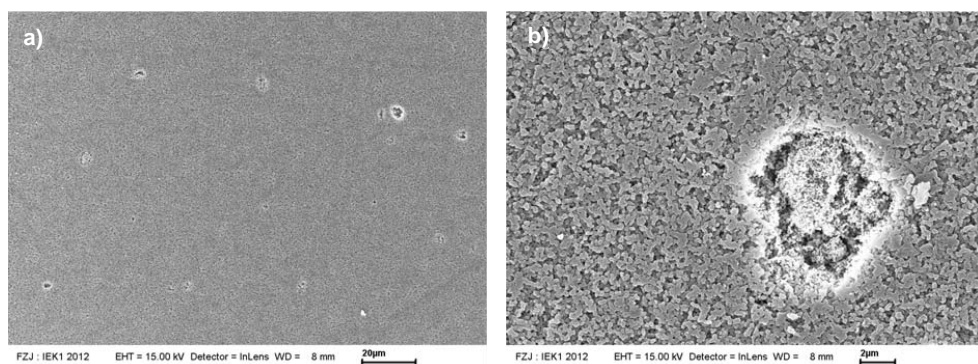


Abbildung 43: REM-Aufnahme der Oberfläche eines industriell hergestellten α -Al₂O₃-Substrates (Probe K1_810_P):

- a) Ausschnitt von 180 µm x 120 µm; Mehrere Fehlstellen sind auf der Oberfläche sichtbar.
- b) Vergrößerung einer lokalisierten Fehlstelle auf der Oberfläche.

Innerhalb des ca. 180 µm x 120 µm großen Bereiches der Abbildung 43-a sind mehrere Fehlstellen in der Oberfläche des gezeigten α -Al₂O₃-Substrates zu erkennen. Abbildung 43-b zeigt eine dieser Fehlstellen in höherer Vergrößerung. Vermutlich sind stellenweise Teile des

α - Al_2O_3 -Substrates während des Herstellungsprozesses abgeplatzt oder herausgerissen worden, oder es lag an diesen Stellen zuvor eine Kontamination mit Fremdpartikeln vor, die durch die Wärmebehandlung entfernt wurden.

Um nachzuweisen ob sich diese Art von α - Al_2O_3 -Substrat trotz der auftretenden Fehlstellen zur Herstellung von gradierten SiO_2 -Membranen eignet, wurden die α - Al_2O_3 -Substrate zunächst mit einem γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund nach IEK-1-Standard beschichtet und anschließend charakterisiert. Abbildung 44 zeigt die He Permeation in Abhängigkeit zur rel. Feuchte des Gases für ein industrielles α - Al_2O_3 -Substrat mit am IEK-1 aufgetragenen γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund und einem α - Al_2O_3 -Substrat aus eigener Herstellung mit aufgetragenen γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund.

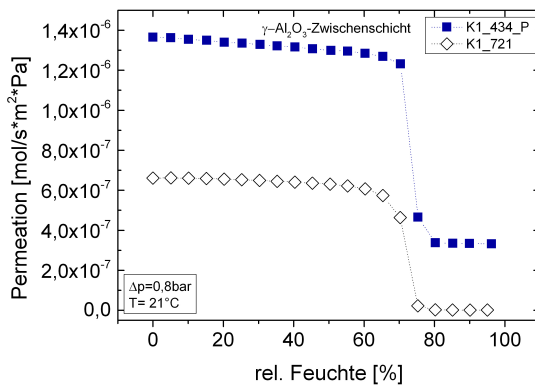


Abbildung 44: He-Permeation in Abhängigkeit der rel. Feuchte des Gases. Gemessen an einem System mit industriellen Substrat (K1_434_P) und Substrat aus eigener Herstellung (K1_721).

Die Probe K1_434_P mit dem industriellen α - Al_2O_3 -Substrat und dem γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund zeigt die erwartete Abnahme der He-Permeation bei ca. 80% relativen Feuchte. Für noch höhere Feuchtwerte stellt sich ein deutlich höherer Wert der Permeation ein als bei der Vergleichsprobe K1_721. Daraus lässt sich schließen, dass bei der Probe K1_434_P teilweise Poren in einem Bereich von ca. 4 – 5 nm vorliegen, die bei 80% relativer Feuchte durch kapillare Kondensation verblocken. Zusätzlich sind aber offensichtlich noch größere Poren (> 50 nm) vorhanden, die selbst bei einer höheren relativen Feuchte nicht verblocken.

Um die Auswirkung dieser Fehlstellen auf einen SiO_2 -Schichtverbund zu prüfen, wurden weitere industrielle α - Al_2O_3 -Substrate mit γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten und zusätzlich SiO_2 -Schichten nach IEK-1 Standard beschichtet. Der SiO_2 -Schichtverbund bestand aus zwei Einzelschichten. Für einen direkten Vergleich wurden zusätzlich standardisierte SiO_2 -Membrane, auf IEK-1 Substraten im gleichen Herstellungsprozess, hergestellt. Abbildung 45 zeigt die Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der eingesetzten Messgase.

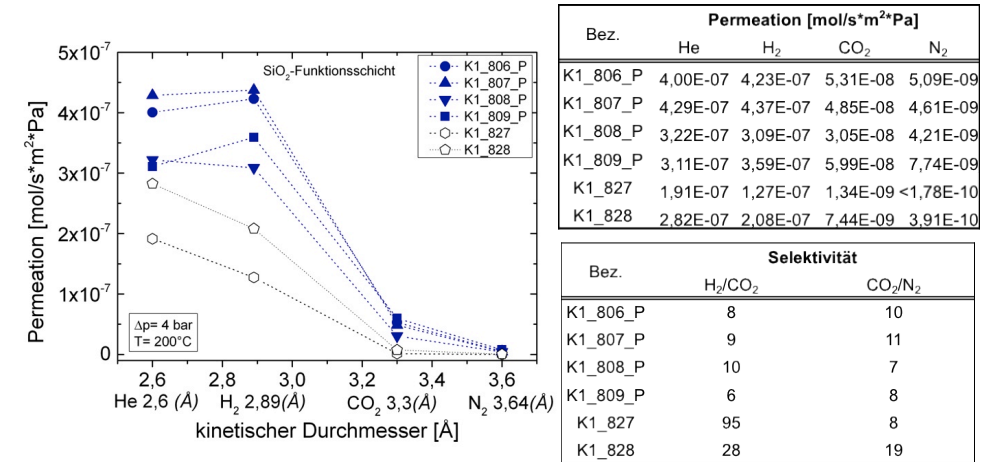


Abbildung 45: Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der verwendeten Messgase. Gemessen an Proben auf industriellen α - Al_2O_3 -Substraten und α - Al_2O_3 -Substraten aus eigener Herstellung.

Die Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der SiO_2 -Membrane auf den industriellen α - Al_2O_3 -Substraten ist für alle Messgase deutlich höher als die der SiO_2 -Membrane auf den α - Al_2O_3 -Substraten aus eigener Herstellung. Die berechneten H_2/CO_2 -Selektivitäten zeigen, dass im Fall der SiO_2 -Membrane auf den industriellen α - Al_2O_3 -Substraten eine deutlich schlechtere Selektivität auftritt.

4.2.4.2. Charakterisierung eines alternativen α - Al_2O_3 -Substrates der Firma Atech

Als zweite Alternative wurde ein gradiertes α - Al_2O_3 -Substrat untersucht. Hier handelte es sich um ein deutlich unterschiedliches Substrat im Vergleich zu dem im Standardsystem eingesetzten α - Al_2O_3 -Substrat aus eigener Herstellung. Abbildung 46 zeigt REM Aufnahmen der Bruchfläche eines α - Al_2O_3 -Substrates aus Herstellung am IEK-1 und eine α - Al_2O_3 -Substrates der Firma Atech jeweils beschichtet mit einem γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund.

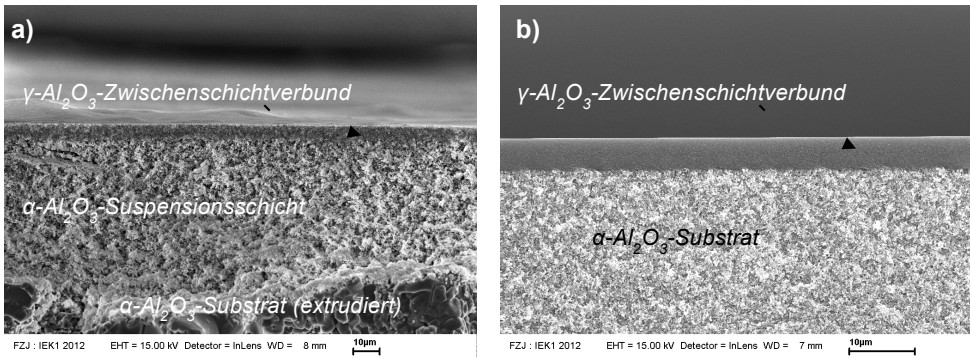


Abbildung 46: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von verschiedenen Substraten beschichtet mit einem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbund:

- a) Gradiertes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat (Herstellung Fa. Atech) (Probe K1_282_A)
- b) Ungradiertes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat (Herstellung IEK-1) (Probe K1_831)

Die Aufnahmen zeigen deutlich den Unterschied zwischen den beiden Substrattypen. Das Substrat der Firma Atech weist im Vergleich zum Substrat aus eigener Herstellung eine deutlich grobporösere Trägerstruktur auf. Diese hat eine Dicke von ca. 2 mm. Um die für die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht benötigte Porengröße von mindestens 80 nm zu erreichen, wird bei Atech zusätzlich eine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionbeschichtung mit einer Dicke von ca. 70 μm aufgebracht. Im Fall des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrates aus eigener Herstellung liegt eine homogene Verteilung verhältnismäßig feiner Poren (ca. 80 nm) über die gesamte Dicke des Substrates (ca. 2mm) vor.

In Abbildung 47 wird ein Vergleich der He-Permeation der beiden Substrattypen gezeigt, der in der Permporosimetrie gemessen wurde.

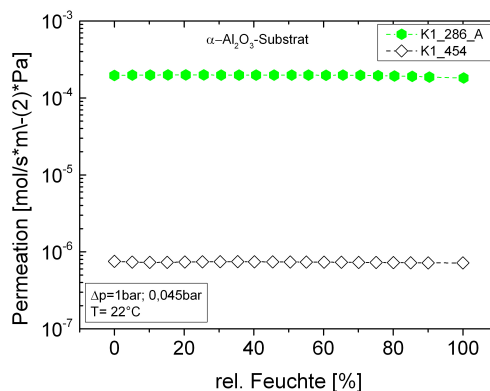


Abbildung 47: He-Permeation in Abhängigkeit der rel. Feuchte. Gemessen an einem gradierten (K1_286_A) und ungradierten (K1_454) Al_2O_3 -Substrat ohne weitere Beschichtung.

Das α - Al_2O_3 -Substrat der Firma Atech zeigt eine deutlich höhere He-Permeation als das α - Al_2O_3 -Substrat aus eigener Herstellung (Faktor 200). Weiterhin ist zu beobachten, dass, obwohl die Feuchtigkeit des He-Gases schrittweise erhöht wurde, keine Abnahme der Permeation erfolgte. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass keine kapillare Kondensation gemäß der Kelvingleichung erfolgt und daher die Porengrößen in beiden Fällen erwartungsgemäß größer als 50 nm sind.

Auf einem weiteren Substrat der Firma Atech wurde ein γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund, bestehend aus 2 Schichten, mittels horizontalen Tauchbeschichten aufgebracht. In Abbildung 48 ist die He-Permeation in Abhängigkeit der relativen Feuchte für diese Probe im Vergleich mit einem standardisierten Zwischenschichtsystem gezeigt.

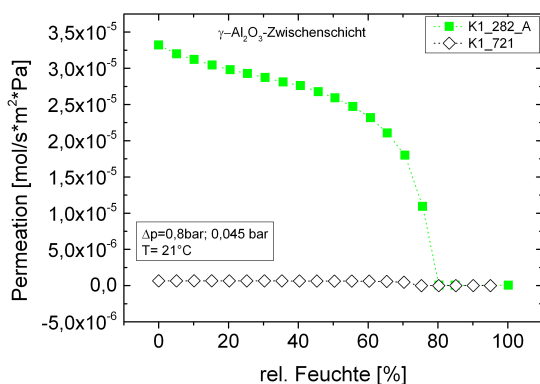


Abbildung 48: He-Permeation in Abhängigkeit der rel. Feuchte des Gases. Gemessen an γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht-Substrat-Systemen unter Verwendung eines gradierten Al_2O_3 -Substrates (K1_282_A) und ungradierten (K1_721) α - Al_2O_3 -Substrates.

Die Probe mit dem gradierten α - Al_2O_3 -Substrat der Firma Atech (K1_282_A) zeigt im Vergleich zu der Probe mit dem ungradierten α - Al_2O_3 -Substrat aus eigener Herstellung einen abweichenden Verlauf. Die Permeation nimmt bereits bei kleineren Befeuchtungsstufen ab und geht bei einer relativen Feuchte von ca. 80% gegen null. Die Abnahme der Permeation bei der anderen Probe hingegen bleibt zunächst konstant und sinkt bei hoher Feuchtigkeit deutlich ab. Beide Membrane weisen demnach eine maximale Porengröße von 5 nm auf, wobei die Probe der Firma Atech einen höheren Anteil an kleineren Poren aufweist.

Aufgrund der hohen He-Permeation der Probe der Firma Atech wurde in einem weiteren Versuch eine zusätzliche Probe mit drei γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten beschichtet. Hier wurde ebenfalls eine maximale Porengröße von 5 nm mittels Permporosimetrie gemessen.

Zur Überprüfung, wie sich das gradierte α - Al_2O_3 -Substrat der Firma Atech auf das Gesamtsystem inklusive SiO_2 -Funktionsschichtverbund auswirkt, wurden auf zwei weiteren gradierten Al_2O_3 -Substraten, zum einem zwei γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten und zwei SiO_2 -Funktionsschichten aufgetragen (Probe K1_281_A_2ZS) und zum anderem drei γ - Al_2O_3 -Zwischenschichten und zwei SiO_2 -Funktionsschichten (K1_481_A_3ZS). Abbildung 49 zeigt

die Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der verwendeten Messgase für diese Proben.

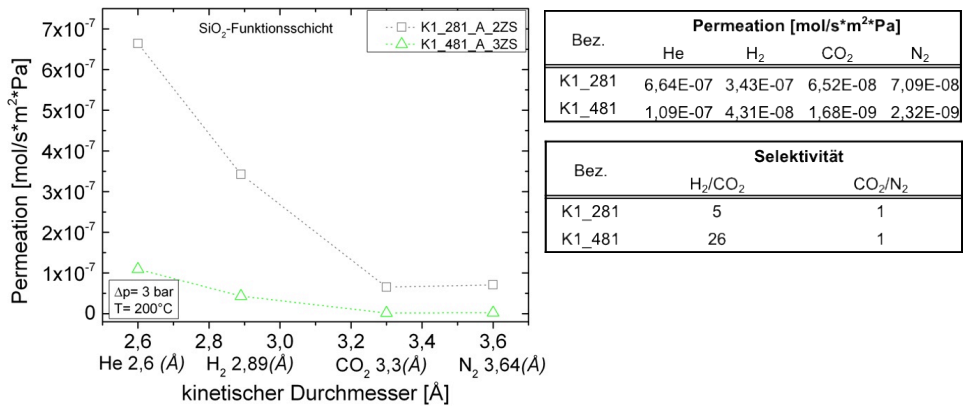


Abbildung 49: Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der Messgase. Gemessen an SiO₂-Membranen auf einem gradierten Al₂O₃-Substrat und einem γ-Al₂O₃-Zwischenschichtenverbund mit 2 Schichten (K1_281_A_2ZS) bzw. 3 Schichten (K1_481_A_3ZS).

Beide Proben zeigen eine abnehmende Permeation mit steigendem kinetischen Durchmesser der Messgase. Die Probe K1_281_A_2ZS zeigt eine höhere Permeation für alle Gase. Die in Abbildung 49 gezeigten Werte der H₂/CO₂-Selektivitäten zeigen, dass die Probe K1_481 mit dem γ-Al₂O₃-Zwischenschichtenverbund aus 3 Schichten eine höhere H₂/CO₂-Selektivität (26) zeigt als die Probe K1_281 (5) mit dem γ-Al₂O₃-Zwischenschichtenverbund aus 2 Schichten.

4.2.4.3. Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass sich bei einem Einsatz von alternativen α-Al₂O₃-Substraten im gradierten Aufbau von SiO₂-Membranen Unterschiede zum standardisierten gradierten Aufbau hergestellt am IEK-1 ergeben. Abbildung 50 zeigt einen Vergleich der Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der eingesetzten Messgase für SiO₂-Membrane mit einem α-Al₂O₃-Substrat aus eigener Herstellung (K1_757_R1 und K1_825_R2), mit einem industriell hergestellten α-Al₂O₃-Substrate (K1_808_P) der Firma Pervatech und einem industriell hergestellten α-Al₂O₃-Substrat (K1_481_A_3ZS) der Firma Atech.

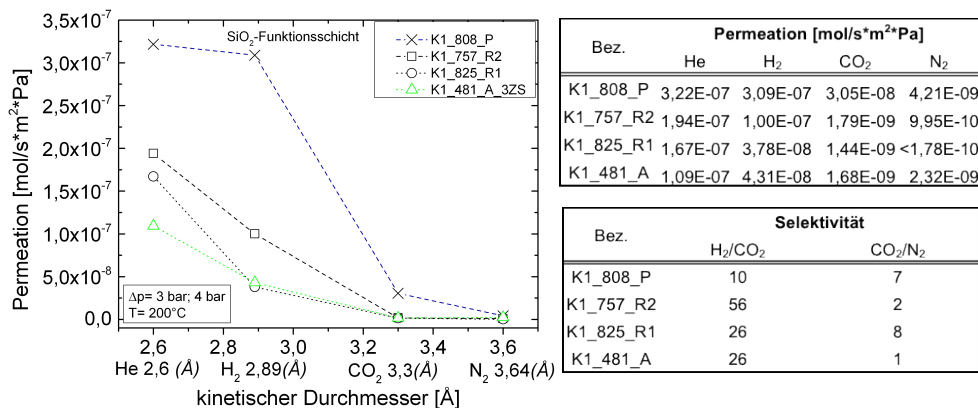


Abbildung 50: Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der Messgase.
Vergleich von gradierten Membranen auf unterschiedlichen Substraten.

Hinsichtlich der H₂/CO₂-Selektivität zeigt die Probe (K1_808_P) mit dem ungradierten α-Al₂O₃-Substrate aus industrieller Herstellung (Fa. Pervatech) den niedrigsten Wert. Auch die weiteren Proben, die unter Verwendung dieses α-Al₂O₃-Substrates hergestellt wurden, erreichten keine höhere H₂/CO₂-Selektivität (vgl. Abbildung 50). Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in Fehlstellen auf der Oberfläche dieser α-Al₂O₃-Substrate. Durch Permporosimetriemessungen konnte gezeigt werden, dass im γ-Al₂O₃-Zwischenschichtenverbund, der auf diese α-Al₂O₃-Substrate aufgetragen wurde, Poren größer als 50 nm vorhanden waren. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Fehlstellen im Al₂O₃-Substrat zu Fehlstellen im γ-Al₂O₃-Zwischenschichtenverbund geführt haben. Durch diese Fehlstellen wurde letztendlich der SiO₂-Schichtverbund negativ beeinflusst, was zu der niedrigen H₂/CO₂-Selektivität führte. Eine Analyse der SiO₂-Oberflächen auf diesen α-Al₂O₃-Substraten erfolgt in 4.4.4. Auf Basis der in dieser Arbeit gezeigten Messungen und weiteren Versuchen war es auf diesen ungradierten industriell hergestellten α-Al₂O₃-Substraten (Fa. Pervatech) mit dem in dieser Arbeit verwendeten Herstellungsprozess nicht möglich, gradierte SiO₂-Membrane mit hoher Selektivität herzustellen.

Im Gegensatz zu den industriell hergestellten α-Al₂O₃-Substraten der Firma Pervatech konnte unter Verwendung der industriell hergestellten α-Al₂O₃-Substrate der Firma Atech eine H₂/CO₂-Selektivität von 26 erzielt werden, die eher den Werten von den in dieser Arbeit hergestellten standardisierten gradierten SiO₂-Membranen entsprach. Dieses Ergebnis wurde erst erreicht, nachdem eine zusätzliche γ-Al₂O₃-Zwischenschicht in den Zwischenschichtverbund integriert wurde. Proben mit lediglich zwei γ-Al₂O₃-Zwischenschichten erreichten keine entsprechenden Werte. In beiden Fällen hat die Charakterisierung mittels Permporosimetrie gezeigt, dass im Zwischenschichtverbund eine maximale Porengröße von 5 nm vorlag. Wahrscheinlich hat die zusätzliche γ-Al₂O₃-Zwischenschicht zu einer Homogenisierung der Oberfläche geführt, was sich positiv auf die Ausbildung der SiO₂-Funktionsschicht ausgewirkt hat. Im Abschnitt 4.4.2 wird im Rahmen der orts aufgelösten Charakterisierung näher auf diesen Effekt eingegangen.

Die gradierten α - Al_2O_3 -Substrate der Firma Atech wurden unter anderem aufgrund des geringen Strömungswiderstandes und der damit verbundenen hohen Permeation von Gasen als sehr aussichtsreich für eine Steigerung der Permeation der gesamten gradierten SiO_2 -Membran angesehen. Die Messungen der He-Permeation an Systemen, in denen gradierte α - Al_2O_3 -Substrate verwendet wurden haben gezeigt, dass das unbeschichtete sowie das mit γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund beschichtete gradierte α - Al_2O_3 -Substrate deutliche höhere He-Permeationen zuließen als die entsprechenden Systeme mit ungradierten Al_2O_3 -Substrat. Vergleicht man die He-Permeationen der gesamten SiO_2 -Membran-Systeme (Abbildung 50), zeigt sich, dass das SiO_2 -System mit gradiertem α - Al_2O_3 -Substrat in dieser Modifikation eine niedrigere He Permeation zeigt als die Systeme mit ungradierten α - Al_2O_3 -Substrat. Dies deutet daraufhin, dass eine hohe Permeation des Substrates sich nicht positiv auf die Permeation des gradierten Gesamtsystems auswirkt. Die Funktionsschicht mit einer in der Regel sehr kleinen Porengröße limitiert den Gastransport, so dass unabhängig von den Porengrößen der Schichten im Trägeraufbau die Permeation gering ist. Trotz dieser Beobachtung kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich in realen Anwendungen Vorteile eines bereits gradiert aufgebauten Trägers ergeben. Bei einem Betriebsmodus in dem anstatt der Funktionsschicht die Trägerstruktur Feed seitig angeströmt wird, ist es denkbar, dass bei großflächigeren Membranen ein grobporöseres Substrat dazu führt, dass sich das zu trennende Gasgemisch besser auf die Fläche der Funktionsschicht verteilen kann, und so eine Anstauung durch Konzentrationspolarisation besser vermieden wird. Außerdem bieten aus industrieller Sicht, die gradierten Substrate den Vorteil einer kostengünstigeren Herstellung durch einen Extrusionsprozess.

4.3. Herstellung von Funktionsschichten mittels Tintenstrahldrucken

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals SiO_2 -Funktionsschichten mittels direkten Tintenstrahldruckens hergestellt. Mit dem verwendeten Drucker war es möglich, SiO_2 -Sol gelöst in 1-Propanol auf das standardisierte System aus ungradiertem α - Al_2O_3 -Substrat (Herstellung am IEK-1) und den γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund aufzubringen. Im Vordergrund stand dabei die Qualifizierung dieser Beschichtungsmethode. Aus industrieller Sicht stellt das Tintenstrahldrucken eine sehr attraktive Alternative zur Tauchbeschichtung dar. Die Vorteile zeigen sich zum einem in der besseren Skalierbarkeit dieser Technologie zum anderen in der effizienteren Nutzung des Beschichtungsmediums. Beim Tintenstrahldrucken wird nur die Menge Beschichtungsmedium auf die Oberfläche der Probe gebracht, die tatsächlich zur Schichterzeugung nötig ist. Im Gegensatz dazu entsteht bei Tauchbeschichtungsverfahren ein erheblicher Ausschuss von Beschichtungsmedium, da hier größere Behältnisse gefüllt werden müssen, um die Proben vollständig einzutauchen, wobei nur ein kleiner Anteil auf der Probenoberfläche verbleibt. Um zusätzlich die Effizienz dieses Beschichtungsverfahrens weiter zu erhöhen, wurden die Wärmebehandlungen des

aufgedruckten Films in einem Schnellheizofen durchgeführt. Durch diese zusätzliche Maßnahme konnte die gesamte Prozessdauer gegenüber der konventionellen Herstellung deutlich reduziert werden.

Es wurden zwei Probenreihen (I1 und I2) mit jeweils 3 SiO₂-Membranen-Proben angefertigt. Zur Herstellung wurden die gleichen Druckparameter verwendet. Die verwendeten Trägersysteme wurden in zwei verschiedenen Beschichtungskampagnen hergestellt, wobei jeweils α -Al₂O₃-Substrate aus der gleichen Charge verwendet und der γ -Al₂O₃-Zwischenschichtverbund nach dem standardisierten Verfahren aufgebracht wurde. Der SiO₂-Funktionsschichtverbund wurde jeweils in drei Zyklen aus Druckprozess und Wärmebehandlung erzeugt. Dabei wurden für den Druckprozess und die Wärmebehandlung die in Abschnitt 3.1.3.2 angegebenen Parameter verwendet. Die Trägerstruktur aus α -Al₂O₃-Substrat (eigene Herstellung) und der γ -Al₂O₃-Zwischenschichtverbund entsprachen dem vorne diskutierten Standard.

Abbildung 51 zeigt REM-Aufnahmen der Bruch- sowie Oberflächen von Proben aus den beiden Messreihen I1 und I2.

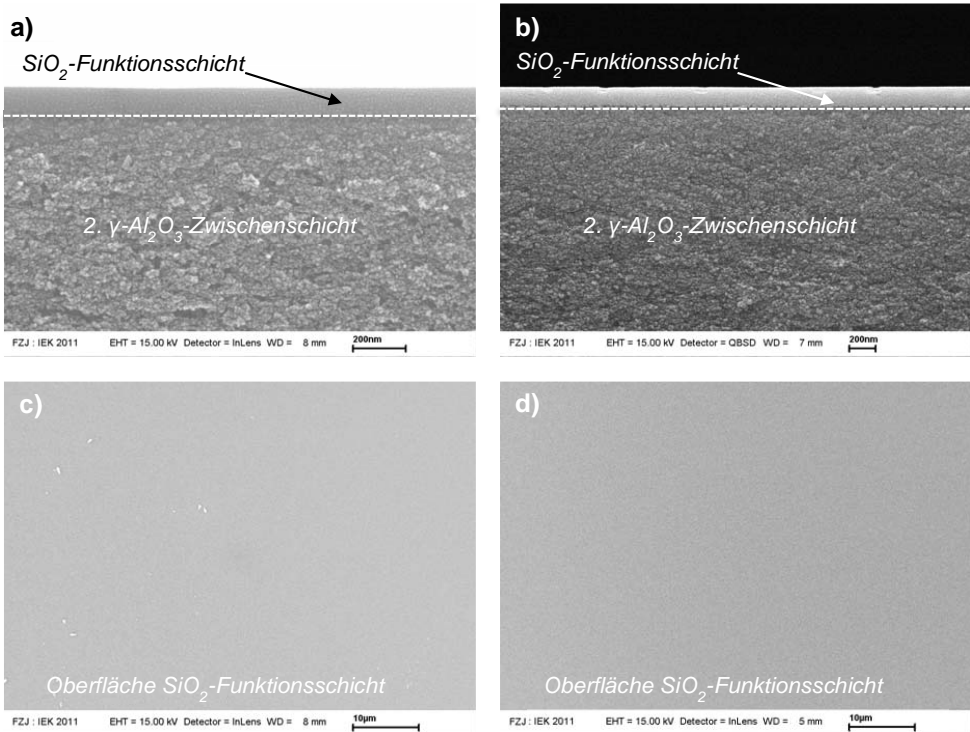


Abbildung 51: REM-Aufnahmen der Bruch- und Oberflächen von Proben aus den Probenreihen I1 und I2 (K1_801_I1 und K1_258_I2):

- a) Bruchfläche: zweite $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht und SiO_2 -Schicht einer Probe der Reihe I1
- b) Bruchfläche: zweite $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht und SiO_2 -Schicht einer Probe der Reihe I2
- c) Oberfläche: SiO_2 -Schicht einer Probe der Reihe I1
- d) Oberfläche: SiO_2 -Schicht einer Probe der Reihe I2

Abbildung 51-a zeigt die Bruchfläche einer Probe der Reihe I1. Im gezeigten Bereich hat sich eine homogene defektfreie SiO_2 -Schicht mit einer Dicke von ca. 125 nm auf der zweiten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht ausgebildet. Abbildung 51-b zeigt die Bruchfläche einer Probe der Reihe I2. Hier ist ebenfalls die SiO_2 -Funktionsschicht deutlich zu erkennen. Allerdings liegen hier kleine Vertiefungen auf der oberen Kante der SiO_2 -Funktionsschicht vor. Die Schichtdicke dieser Probe liegt bei ca. 150 nm. Abbildung 52 zeigt die Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der eingesetzten Messgase für die Proben der Probenreihe I1.

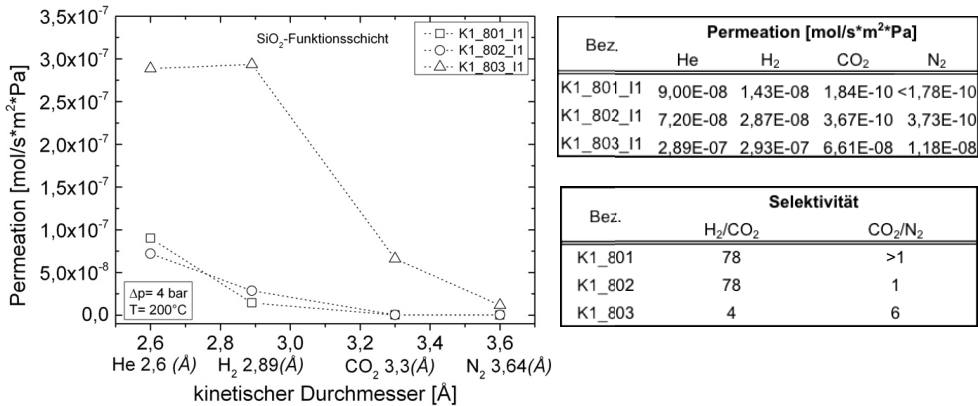


Abbildung 52: Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der Messgase. Gemessen an der mittels Tintenstrahldruckens hergestellten Probenreihe I1.

In dieser Probenreihe ergab sich für zwei SiO₂-Membrane jeweils eine H₂/CO₂-Selektivität von 78. Die einzelnen Permeationen sind allerdings nicht gut reproduzierbar. Die Probe K1_803 erreichte lediglich eine H₂/CO₂-Selektivität von 4. Der Grund hierfür lag vermutlich an einer Fremdkontamination dieser Probe, die wahrscheinlich aufgrund der Lagerung außerhalb des Reinraumes resultierte. Die Auswirkungen dieser Fehlstellen wird in Kapitel 4.4 diskutiert.

Abbildung 53 zeigt die Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der eingesetzten Messgase für die Proben der Probenreihe I2.

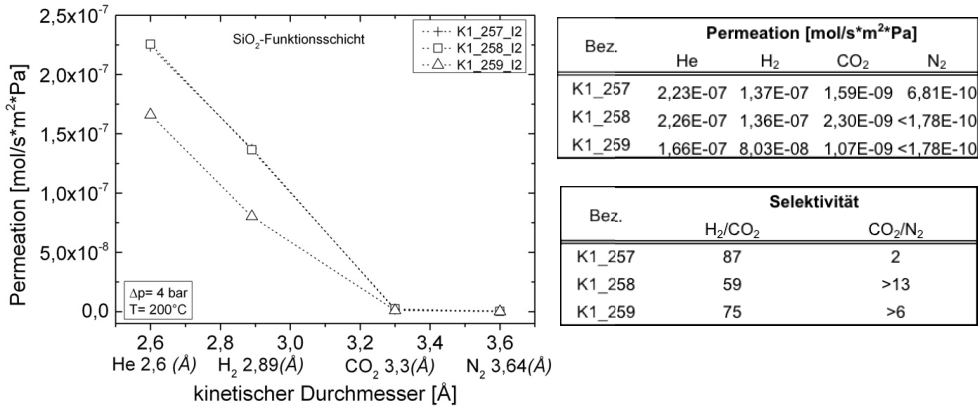


Abbildung 53: Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der Messgase. Gemessen an der mittels Tintenstrahldruckens hergestellten Probenreihe I2.

In dieser Probenreihe I2 konnten alle drei SiO₂-Membrane eine H₂/CO₂-Selektivität über 50 erreichen. Die Permeationen zweier Proben (K1_257 und K1_258) ist nahezu identisch, wohingegen die Permeation der einzelnen Gase für die Probe K1_259 von den anderen

beiden Proben abweicht.

In beiden Probenreihen konnten mit dem verwendeten Parametersatz Membrane mit H_2/CO_2 -Selektivität über 50 hergestellt werden.

Abbildung 54 zeigt einen Vergleich von diesen Proben zu Proben aus den Probenreihen R1 und R2, die mittels horizontalen Tauchbeschichtens hergestellt wurden.

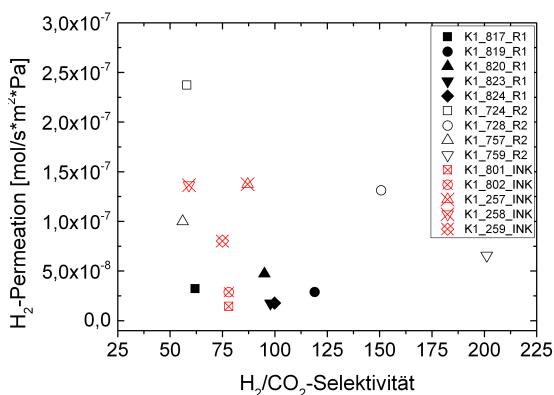


Abbildung 54: H_2 -Permeation in Abhängigkeit der H_2/CO_2 -Selektivität.

Vergleich von Proben hergestellt mit einem Tauchbeschichtungs- und Tintenstrahl Druckverfahrens.

Die Proben der Probenreihe I1 zeigen eine ähnlich niedrige H_2 -Permeation, wie die der Probenreihe R1. Die H_2 -Permeation der Proben aus der Probenreihe I2 hingegen sind in dem Bereich der Proben der Reihe R2. Auch hier zeigt sich ein ähnliches Verhalten bezüglich der Reproduzierbarkeit wie es in Abschnitt 4.2.3.3 diskutiert wurde. Die H_2/CO_2 -Selektivität der mittels Tintenstrahl Druckens hergestellten SiO_2 -Membrane konnte die maximalen Werte der Proben aus den Probenreihen R1 und R2 nicht erreichen. Sie lagen allerdings in einem Bereich der deutlich zeigt, dass die Selektivität aufgrund eines Gastransportes erfolgte, der nicht auf Knudsen-Diffusion basierte. Es ist hierbei zu beachten, dass der Drucker nicht in einem Reinraum betrieben werden konnte, was zur Folge hatte, dass das Risiko einer Kontamination mit Fremdpartikeln bei der Herstellung hier höher war. Allerdings deuten die niedrigen Permeationswerte nicht auf viele Fehlstellen erzeugt durch Fremdpartikel hin. Die wahrscheinlichere Erklärung für die Abweichung liegt vermutlich in der Ausbildung verschiedener Mikrostrukturen der amorphen SiO_2 -Schicht wie sie im Abschnitt 4.2.3.3 diskutiert wurde. Entsprechend dieses Kenntnisstandes stellt die Beschichtung mittels Tintenstrahl Druckens und anschließender Wärmebehandlung in einem Schnellheizofen eine gute Alternative zur horizontalen Tauchbeschichtung und Wärmebehandlung in einem konventionellen Ofen dar.

Darüber hinaus bietet das Tintenstrahl Drucken das Potential, die Schichtdicke gezielter variieren zu können. Die Variation kann entweder durch mehrfaches Bedrucken oder durch die Wahl eines anderen Parametersatzes, der zu größeren bzw. kleinere Tropfen führt,

erfolgen.

Aus industrieller Sicht ist das Tintenstrahldrucken aus den zuvor in diesem Kapitel genannten Gründen attraktiv und bietet zum anderem die Möglichkeit, nahezu jede zweidimensionale Geometrie bedrucken zu können. Dies kann von Vorteil sein, wenn Membrane auf Träger aufgebracht werden sollen, die nach dem Prozess miteinander z.B. durch Schweißen, Löten oder Verkleben verbunden werden sollen. Hier bietet das Tintenstrahldrucken ohne aufwendige Maskierung die Option, die geplanten Verbundstellen unbeschichtet zu lassen.

4.4. Ortsaufgelöste Charakterisierung von Oberflächen.

Die durchgeführte Charakterisierung von verschiedenen gradierten SiO_2 -Membranen (Standardsystem, Einsatz von alternativen Substraten und Herstellung mittels Tintenstrahldrucken), hat gezeigt, dass trotz systematischer Herangehensweise, nur eine bedingte Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Schichten erzielt werden konnte. Insbesondere die Ergebnisse aus den durchgeführten Permeationsmessungen, deuten darauf hin, dass die Abweichung der Permeationsraten und Selektivitäten auf Defekte bzw. Abweichungen in der SiO_2 -Funktionsschicht zurückgeführt werden können. In diesem Zusammenhang ergibt sich die Fragestellung, was zum Auftreten dieser Abweichungen führt, wie sich spezifische Abweichungen auf die Membran auswirken und welche Schritte unternommen werden können um diese Abweichungen zukünftig zu vermeiden.

Ein Lösungsansatz zur Beantwortung dieser Fragestellung, ist eine umfassende Analyse der Oberflächen mittels optischer Methoden. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode zur ortsaufgelösten Charakterisierung von Oberflächen entwickelte. Das Ziel war es hierbei, die Oberflächen von Substraten bzw. Zwischenschichten systematisch hinsichtlich ihrer Eignung für Sol-Gel-Beschichtungen zu qualifizieren. Des weiteren sollten durch das Verfahren Oberflächen von aufgetragenen Funktionsschichten durch verschiedenen optischen Analysemethoden untersucht werden, um so Information bezüglich Abweichungen bzw. Defekten zu erhalten.

Da es sich zumeist um Fehlstellen mit einer Größe im μm Bereich handelt, deren Analyse sehr hohe Vergrößerungsfaktoren erfordert, ist das Wiederauffinden einer Fehlstelle nach einem weiteren Beschichtungsschritt bzw. die Charakterisierung der Fehlstelle mit anderen Analysemethoden mit herkömmlichen Methoden sehr zeitaufwendig. Eine Markierung in unmittelbarer Nähe der Fehlstelle kann nur bedingt angebracht werden, weil diese beispielsweise im Falle einer Beschichtung das Ergebnis beeinflussen würde. Ein weiteres Beispiel sind Vertiefungen oder Rauigkeiten auf der Probenoberfläche, die durch nicht definierte Koordinaten, nach der Beschichtung nicht mehr auffindbar sind. Um die fehlerfreie Beschichtung der Vertiefungen nachweisen zu können, ist eine Methode notwendig, die die Lokalisierung einer definierten Stelle auf der Probenoberfläche nach dem Beschichten mit vertretbarem Zeitaufwand ermöglicht.

Die Anforderungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Methode muss auf verschiedene Charakterisierungsverfahren übertragbar sein und den Transfer zwischen den Verfahren zulassen. Außerdem darf sie die Probenoberfläche nicht beeinflussen, so dass weitere Beschichtungen oder Charakterisierungsmethoden ohne Einschränkung angewendet werden können (zerstörungsfreie Prüfung).

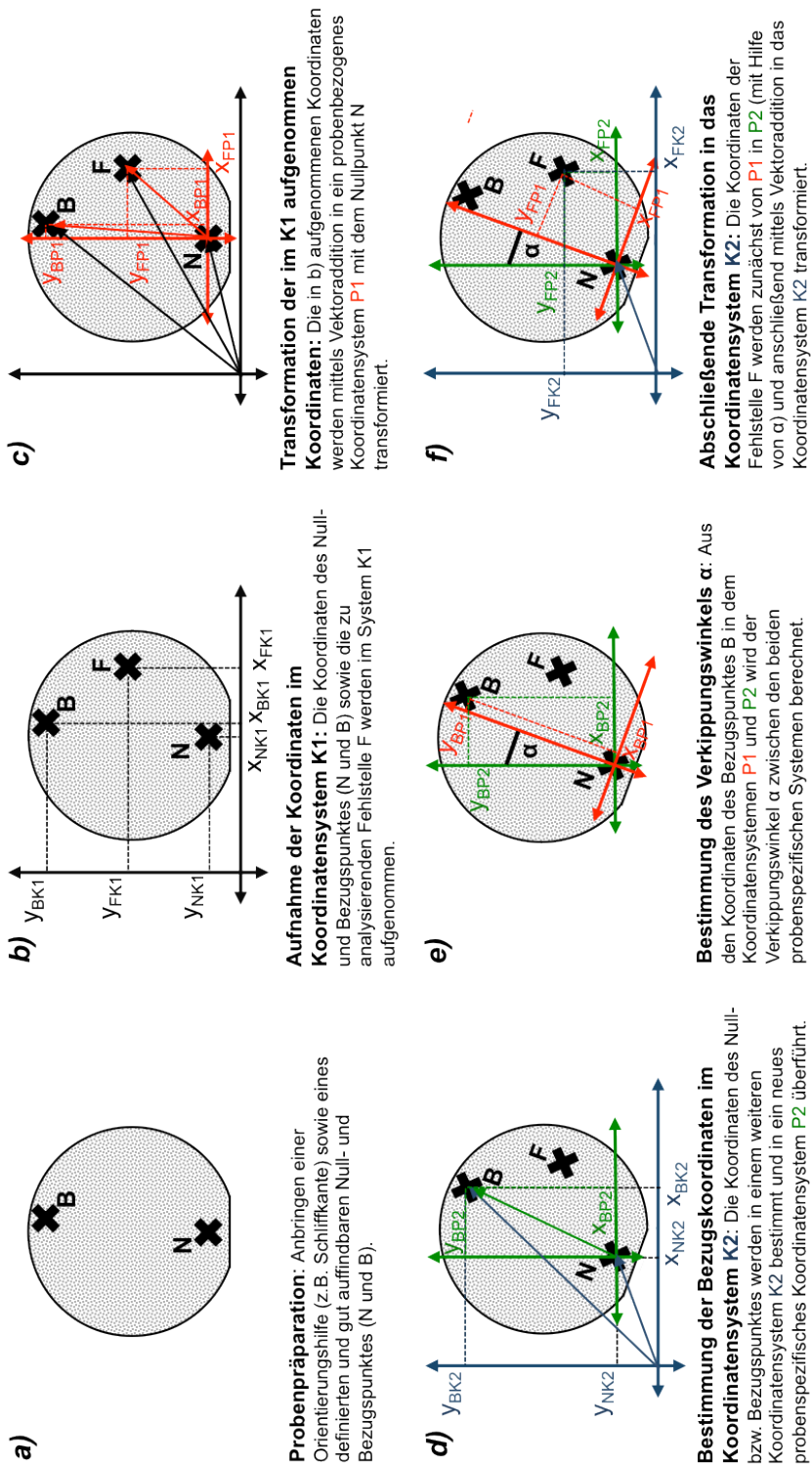
4.4.1. Entwicklung einer geeigneten Methode

Bei den meisten bildgebenden Verfahren wird ein kartesisches Koordinatensystem eingesetzt, um den jeweiligen Detektor an die entsprechenden Stellen zu navigieren. Die ausgegebenen Koordinaten sind gerätespezifisch und hängen von der Ausrichtung der Probe ab. Je nach eingesetztem Gerät liegt der Nullpunkt an unterschiedlichen Positionen (z.B. mittig oder in der linken oder rechten unteren Ecke des Substrattisches) und es ist oft nicht möglich, eine Verschiebung des Nullpunktes durchzuführen.

Im Folgenden wird anhand einer spezifischen Fehlstelle auf der Oberfläche einer Probe die Vorgehensweise erläutert, die für eine eindeutige Transformation der Koordinaten zwischen zwei Koordinatensystemen und damit für das Auffinden dieser Fehlstelle in verschiedenen Analysemethoden notwendig ist. Abbildung 55 zeigt eine schematische Zusammenfassung dieser Methodik.

Bevor die Probe in der ersten Analysemethode untersucht wird, erfolgt eine Probenpräparation (Abbildung 55-a). Es werden zwei charakteristische Stellen, wie zum Beispiel ein Härteeindruck oder eine Kerbe auf der Probenoberfläche eingebracht. Die eine wird im folgendem als Nullpunkt *N* und die andere als Bezugspunkt *B* bezeichnet. Diese beiden Punkte sind für die folgende Transformation notwendig und müssen verschiedene Anforderungen erfüllen. Zum einem müssen sie an Stellen angebracht werden die auf eine spätere Bearbeitung möglichst wenig Einfluss haben (z.B. am Rand der Probe), und zum anderen sollten sie eine möglichst kleine geometrische Ausdehnung aufweisen, da so eine höhere Genauigkeit der Koordinatenbestimmung möglich ist. Der Nullpunkt *N* und der Bezugspunkt *B* müssen in jeder weiteren Analysemethode manuell lokalisiert werden. Zur einfacheren und schnelleren Wiederauffindung wird an der Probe zusätzlich eine Orientierungshilfe angebracht. Bei runden Proben hat sich in der Praxis beispielsweise eine Schliffkante als Orientierungshilfe bewährt, wobei der Nullpunkt *N* mittig zu dieser Kante ca. 2 mm nach oben versetzt angebracht wurde und sich der Bezugspunkt *B* am Probenrand gegenüber befand. Im Anschluss zu dieser Probenpräparation erfolgt die erste Untersuchung der Probe durch eine optische Charakterisierungsmethode (Abbildung 55-b) die auf einem kartesischen Koordinatensystem *K1* basiert (z.B. konfokales Lasermikroskop). Zunächst werden die Koordinaten des Nullpunktes *N* (x_{NK1} ; y_{NK1}) und des Bezugspunktes *B* (x_{BK1} ; y_{BK1}) ermittelt. Zusätzlich wird die Fehlstelle *F* lokalisiert und deren Koordinaten (x_{FK1} ; y_{FK1}) im Koordinatensystem *K1* ebenfalls festgehalten. Für die Übertragung in ein weiteres Koordinatensystem werden die ermittelten Koordinaten in ein probenbezogenes Koordinatensystem *P1* transferriert (Abbildung 55-c). Dabei stellt der Punkt *N* den Nullpunkt

Abbildung 55: Schematische Darstellung zur Anwendung der orts aufgelösten Charakterisierung.



$(x_{0P1}; y_{0P1})$ des Koordinatensystems P1 dar und die Koordinaten des Bezugspunktes B ($x_{BP1}; y_{BP1}$) sowie der Fehlstelle F ($x_{FP1}; y_{FP1}$) im Koordinatensystem P1 werden durch Vektorsubtraktion nach folgender Vorschrift berechnet:

$$\text{Nullpunkt: } \vec{N}_{P1}(x_{0P1}; y_{0P1}) = \vec{N}_{K1}(x_{NK1}; y_{NK1}) - N_{K1}(x_{NK1}; y_{NK1})$$

$$\text{Bezugspunkt: } \vec{B}_{P1}(x_{BP1}; y_{BP1}) = \vec{B}_{K1}(x_{BK1}; y_{BK1}) - \vec{N}_{K1}(x_{NK1}; y_{NK1})$$

$$\text{Fehlstelle: } \vec{F}_{P1}(x_{FP1}; y_{FP1}) = \vec{F}_{K1}(x_{FK1}; y_{FK1}) - \vec{N}_{K1}(x_{NK1}; y_{NK1})$$

Nach einem weiteren Bearbeitungsschritt oder beim Wechsel zu einer alternativen optischen Analyseverfahren wird die Probe in ein Koordinatensystem K2 eingebracht (Abbildung 55-d). In der Regel ist es nicht möglich die Probe in der selben Orientierung, wie in der ersten Messung, in das neue Koordinatensystem einzubringen. Das bedeutet, dass selbst in dem Fall einer Wiederholung der Messung in der gleichen Analyseverfahren, die zuvor dort ermittelten Koordinaten nicht mehr direkt verwendet werden können. Um dennoch die Fehlstelle F erneut zu lokalisieren, werden zunächst die Koordinaten des Nullpunktes N ($x_{NK2}; y_{NK2}$) und des Bezugspunktes B ($x_{BK2}; y_{BK2}$) im Koordinatensystem K2 lokalisiert und aufgenommen. Anschließend wird ein neues probenspezifisches Koordinatensystem P2 definiert. Hier ist es notwendig, dass wiederum der Punkt N als Nullpunkt in diesem Koordinatensystem P2 ($x_{0P2}; y_{0P2}$) festgelegt wird. Der Bezugspunkt B ($x_{BP2}; y_{BP2}$) in diesem Koordinatensystem P2 wird ebenfalls durch Vektorsubtraktion berechnet:

$$\text{Nullpunkt: } \vec{N}_{P2}(x_{0P2}; y_{0P2}) = \vec{N}_{K2}(x_{NK2}; y_{NK2}) - N_{K2}(x_{NK2}; y_{NK2})$$

$$\text{Bezugspunkt: } \vec{B}_{P2}(x_{BP2}; y_{BP2}) = \vec{B}_{K2}(x_{BK2}; y_{BK2}) - \vec{N}_{K2}(x_{NK2}; y_{NK2})$$

Aus den probenspezifischen Koordinaten des Bezugspunktes B im Koordinatensystem P1 ($x_{BP1}; y_{BP1}$) und P2 ($x_{BP2}; y_{BP2}$) wird der Verkippungswinkel α zwischen dem Koordinatensystem P1 und P2, der aus der unterschiedlichen Orientierung der Probe resultiert berechnet (Abbildung 55-e):

$$\text{Verkippungswinkel: } \alpha = \arcsin\left(\frac{x_{BP1} \cdot y_{BP2} - y_{BP1} \cdot x_{BP2}}{-y_{BP1}^2 - x_{BP1}^2}\right)$$

Unter Verwendung dieses Winkels α werden die Koordinaten der Fehlstelle F im probenspezifischen Koordinatensystem P1 ($x_{FP1}; y_{FP1}$) in das Koordinatensystem P2 überführt (Abbildung 55-f):

$$\vec{F}_{P2}(x_{FP2}; y_{FP2}) = \vec{F}_{P1}(x_{FP1}; y_{FP1}) * \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}$$

Mit den errechneten Koordinaten der Fehlstelle F im Koordinatensystem P2 (x_{FP2} ; y_{FP2}) werden abschließend die Koordinaten der Fehlstelle F im Koordinatensystem K2 unter Verwendung der Koordinaten des Nullpunktes N im Koordinatensystem K2 (x_{NK2} ; y_{NK2}) mittels Vektoraddition berechnet:

$$\vec{F}_{K2}(x_{FK2}; y_{FK2}) = \vec{F}_{P2}(x_{FP2}; y_{FP2}) + \vec{N}_{K2}(x_{NK2}; y_{NK2})$$

Diese Vorgehensweise ist auf beliebig viele weitere Fehlstellen erweiterbar, insofern die Koordinaten der Fehlstellen in der ersten Messung erfasst werden.

Auf Basis der oben vorgestellten Transformationsvorschriften wurde eine Excel-Vorlage erstellt, die automatisch die Transformation von einem in das andere Koordinatensystem durchführt. Es ist lediglich der erste erhobene Koordinatensatz und bei jeder weiteren Messung die neuen Koordinaten des definierten Nullpunktes und des Bezugspunktes einzutragen. Abbildung 56 zeigt einen Screenshot dieser Tabelle.

Probe 560 1. Messung Substrat Anlieferung										Probe 560 2. Messung Zwischenschicht									
1																			
2																			
3																			
4	Nullpunkt 1. Messung	Koordinaten System	relativ zum Nullpunkt							Nullpunkt 1. Messung	Koordinaten System	relativ zum Nullpunkt							
5	Bezugspunkt Defekt 5	X [µm]	Y [µm]	X [µm]	Y [µm]					Bezugspunkt Defekt 5	X [µm]	Y [µm]	X [µm]	Y [µm]					
6		-5443	-24014	0	0						-5443	-24014	0	0					
7		-13478	3919	-8035	27933						-13478	3919	-8035	27933					
8																			
9																			
10																			
11																			
12																			
13																			
14	Nullpunkt	Koordinaten System 1	relativ zum Nullpunkt 1							Nullpunkt	Koordinaten System 1	relativ zum Nullpunkt 1	relativ zum Nullpunkt 2	Koordinaten System 2					
15	Defekt 1	X [µm]	Y [µm]	X [µm]	Y [µm]					Defekt 1	X [µm]	Y [µm]	X [µm]	Y [µm]	X [µm]	Y [µm]			
16		-5443	-24014	0	0						-5443	-24014	0	0	0	0	-14244	-23933	
17	Defekt 2									Defekt 2									
18	Defekt 3	2328	-14587	7771	9427					Defekt 3	2328	-14587	7771	9427	7561	9598	-6683	-14335	
19	Defekt 4	9145	-13128	4302	10886					Defekt 4	9145	-13128	4302	10886	4543	10760	-18787	-13143	
20	Defekt 5	-13478	3919	-8035	27933					Defekt 5	-13478	3919	-8035	27933	-8653	27752	-22897	-3819	
21	Defekt 6	3750	1876	9183	25890					Defekt 6	3750	1876	9183	25890	8618	26091	-5626	2158	
22	Defekt 7	2037	398	7480	23616					Defekt 7	2037	398	7480	23616	6956	23779	-7288	154	
23	Defekt 8	-11106	969	-5663	24983					Defekt 8	-11106	969	-5663	24983	-4216	24855	-20460	922	
24	Defekt 9	-9970	-11393	-4527	12621					Defekt 9	-9970	-11393	-4527	12621	-4806	12519	-19050	-13414	
25	Defekt 10	-5670	-23962	-227	58					Defekt 10	-5670	-23962	-227	58	228	47	-14472	-23886	

Abbildung 56: Screenshot der verwendeten Excel Tabelle zur automatischen Transformation der Koordinaten.

Mit dieser Methode wurden gradierte Proben während Ihrer Herstellung charakterisiert und Oberflächen von hergestellten SiO_2 -Funktionsschichten systematisch untersucht. Zur Untersuchung der Substrate, der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten und SiO_2 -Funktionsschichten wurden der Weißlichttopograph und das konfokale Lasermikroskop eingesetzt. Da es sich bei der Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie um eine nicht zerstörungsfreie Analyse handelte, wurden nur die finalen SiO_2 -Funktionsschichten zusätzlich mit diese Methode charakterisiert.

4.4.2. Beurteilung der Oberfläche des α -Al₂O₃-Substrates der Firma Atech

Eine Probe basierend auf einem gradierten α -Al₂O₃-Substrat der Firma Atech wurde im unbeschichteten und mit γ -Al₂O₃-Zwischenschichtverbund beschichteten Zustands mittels des konfokalen Lasermikroskops charakterisiert. Das α -Al₂O₃-Substrat der Firma Atech wies eine deutlich höhere Rauheit bzw. Welligkeit als das α -Al₂O₃-Substrat aus eigener Herstellung auf. Abbildung 57 zeigt einen Vergleich der Oberflächen zwischen einem gradierten α -Al₂O₃-Substrat der Firma Atech und einem ungradierten α -Al₂O₃-Substrat aus eigener Herstellung.

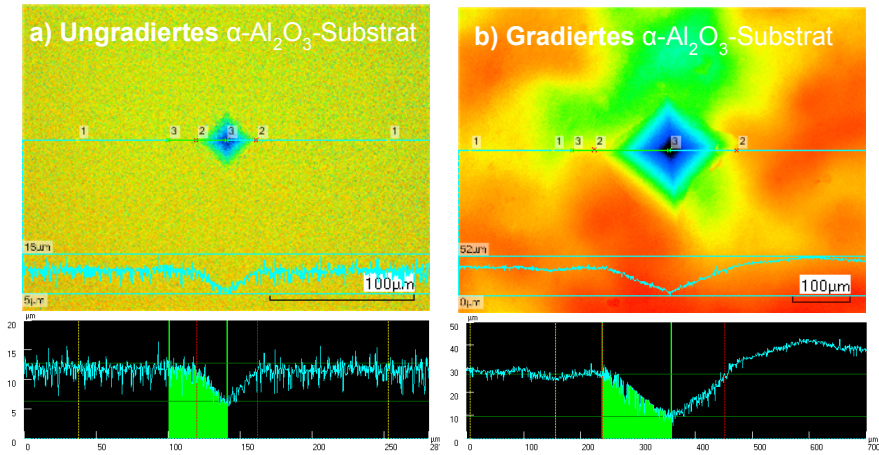


Abbildung 57: Vergleich eines Härteeindrucks in auf verschiedenen Oberflächen. Gezeigt ist eine mittels konfokalen Lasermikroskop aufgenommene Topographie (blau tief, rot hoch):

- a) ungradiertes Al₂O₃-Substrat aus eigener Herstellung
- b) gradiertes Al₂O₃-Substrat der Firma Atech

Gezeigt ist eine farblich gekennzeichnete Topographief Aufnahme (blau tief, rot hoch). Es ist deutlich zu erkennen, dass das polierte ungradierte α -Al₂O₃-Substrat (IEK-1) auf der Oberfläche deutlich weniger Höhendifferenz zeigt als das bereits mit einer Suspensionsschicht versehene gradierte α -Al₂O₃-Substrat (Atech). Der jeweils gezeigte Härteeindruck stellt sich ebenfalls deutlich unterschiedlich dar, obwohl jeweils die gleiche Kraft aufgewendet wurde. Abbildung 58 zeigt den Vergleich einer spezifischen Stelle auf der Oberfläche der Probe K1_594 vor und nach der Beschichtung mit dem γ -Al₂O₃-Zwischenschichtverbund.

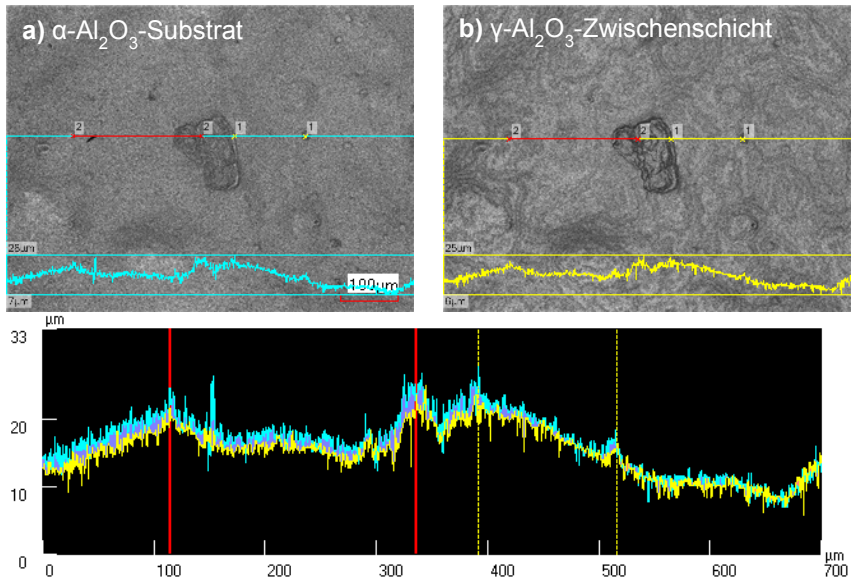


Abbildung 58: Vergleich eines Profils vor (a) und nach (b) der Beschichtung der γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht. Aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop (K1_594).

Die Software des konfokalen Lasermikroskops bietet die Möglichkeit eines direkten Linienprofilvergleiches zweier Aufnahmen an. In diesem Profil sind in der Topographie keine Unterschiede erkennbar. In der Abbildung 58-b ist deutlich zu erkennen, dass sich die Oberfläche verändert hat. Es ist mehr Lichtinterferenz zu erkennen, was auf eine vorhandene Schicht hinweist. Der Grund, warum keine topographischen Unterschiede erkennbar sind, könnte ein Hinweis darauf sein, dass eine homogene Schicht abgeschieden wurde, die dazu führt, dass das gesamte Niveau gehoben wird und so auch keine Unterschiede zu der unbeschichteten Topographie entstehen.

Um mehr Anhaltspunkte für die Beschichtung zu erhalten, wurde zusätzlich eine andere Stelle betrachtet, an der es möglich war, von verschiedenen Bezugspunkten aus die aufgetragene Schicht zu untersuchen (siehe Abbildung 59).

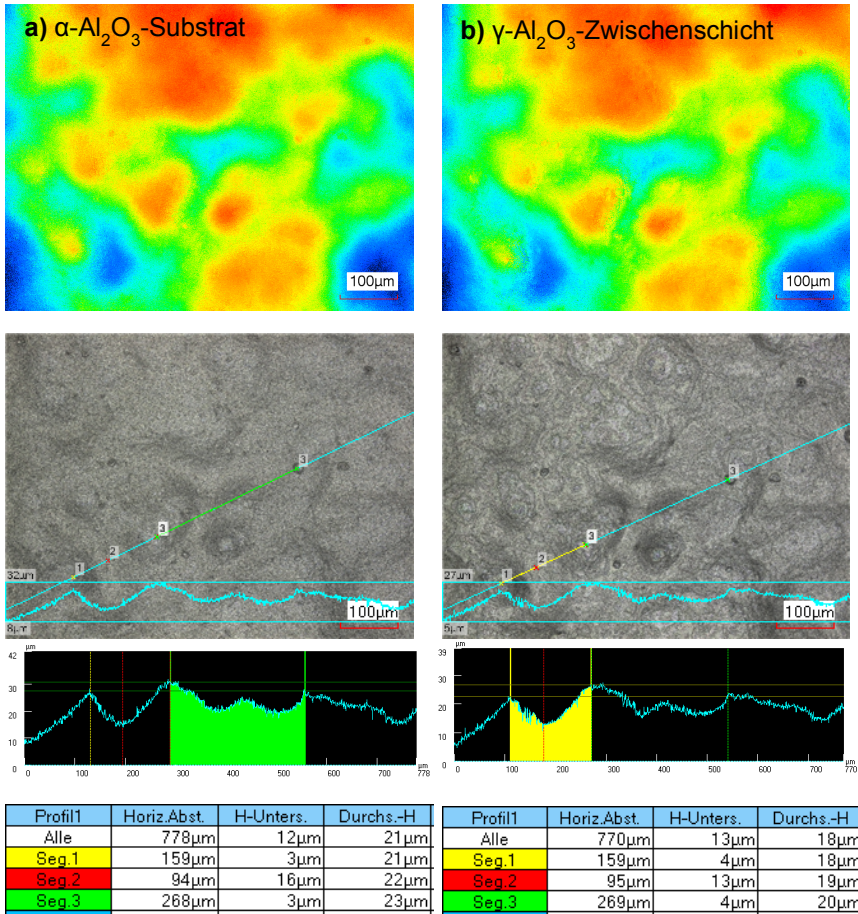


Abbildung 59: Vergleich einer charakteristischen Stelle auf der Probe K1_594:

- a) Unbeschichtetes gradiertes α - Al_2O_3 -Substrat.
- b) Mit γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund beschichtet.

Im gezeigten Segment 2 zeigte sich ein Unterschied von 3 μm . Dies deutet darauf hin, dass das Sol bevorzugt in Senken läuft, und auf Erhebungen ein entsprechend dünnerer Film zurückbleibt. Bei einer Mehrfachbeschichtung würde dieses Verhalten zu einer Homogenisierung der Oberfläche führen.

4.4.3. Einfluss von definierten Fehlstellen auf die Sol-Gel-Schichten

Die oben vorgestellte Methode wurde dazu eingesetzt, den Einfluss des Untergrundes (α - Al_2O_3 -Substrat beschichtet mit γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund hergestellt nach dem standardisierten Verfahren) auf den aufgetragenen SiO_2 -Funktionsschichtverbund zu

untersuchen. Für diese Untersuchung wurde ein α - Al_2O_3 -Substrat (K1_560) gewählt, dass zum einen eine partikelförmige Fehlstelle aufwies und zum anderen wurde durch einen Mikrohärteeindruck eine zusätzliche Fehlstelle erzeugt. Hier war es das Ziel den Einfluss dieser beiden definierten Fehlstellen auf die weiteren Beschichtungen zu erfassen.

Abbildung 60 zeigt die durch den Mikrohärteeindruck erzeugte Fehlstelle der Probe K1_560, aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop.

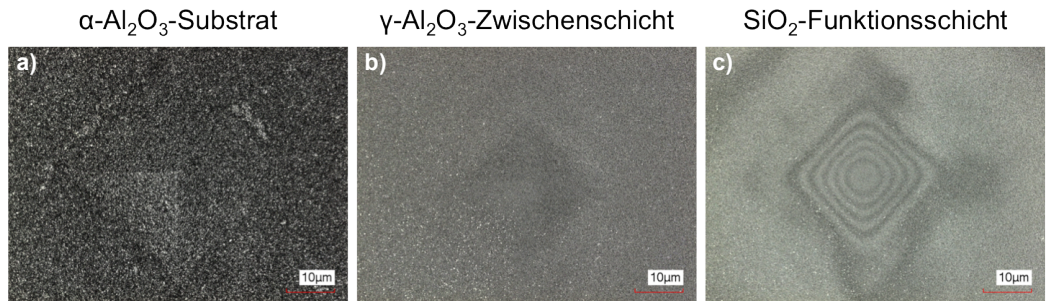


Abbildung 60: Aufnahmen eines Mikrohärteeindrucks (Nullpunkt der Probe K1_560) mittels konfokalen Lasermikroskops:

- a) Unbeschichtetes Substrat;
- b) Beschichtet mit Zwischenschicht;
- c) Beschichtet mit SiO_2 -Funktionsschicht (K1_560 Nullpunkt)

Von links nach rechts ist die Oberfläche des unbeschichteten α - Al_2O_3 -Substrates (Abbildung 60-a), des γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbundes (Abbildung 60-b) und des SiO_2 -Funktionsschichtverbundes (Abbildung 60-c) zu sehen. Es ist zu erkennen, dass sich die Mikrostruktur der Oberfläche deutlich verfeinert, was mit der geringer werdenden Porengröße vereinbar ist. Außerdem sind an dieser Stelle keine Risse oder andere Defekte sichtbar. Um weitere Aussagen über die Beschichtung zu treffen, wurde mit entsprechender Software ein Höhenprofil eingefügt (Abbildung 61).

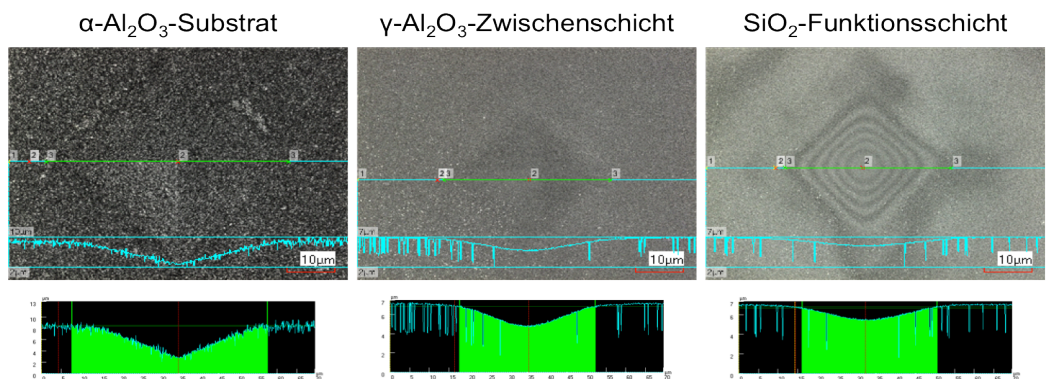


Abbildung 61: Höhenprofile der in Abbildung 60 gezeigten Aufnahmen

Die gemessene Tiefe der Fehlstelle beträgt im Fall des unbeschichteten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrates $6\text{ }\mu\text{m}$, nach Beschichtung mit dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbund $2\text{ }\mu\text{m}$ und nach Beschichtung mit dem SiO_2 -Funktionsschichtverbund $1\text{ }\mu\text{m}$. Der sichtbare Durchmesser verändert sich von Substrat zur Zwischenschicht und Funktionsschicht um ca. $16\text{ }\mu\text{m}$. Abbildung 62 zeigt eine REM-Aufnahme dieser Fehlstelle nach Beschichtung mit dem SiO_2 -Funktionsschichtverbund.

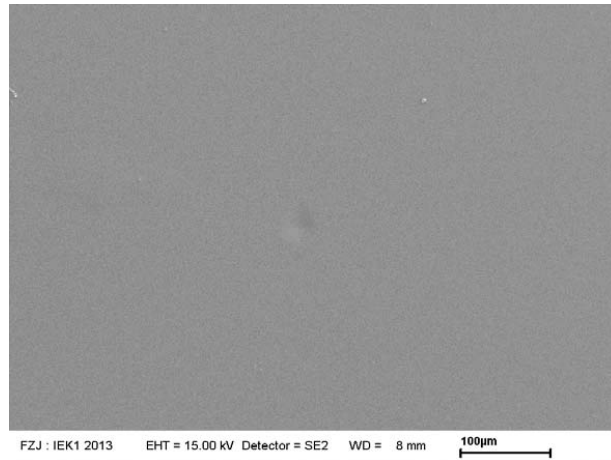


Abbildung 62: REM-Aufnahme der Fehlstelle aus Abbildung 60 beschichtet mit dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbund und dem SiO_2 -Funktionsschichtverbund (K1_560 Nullpunkt).

Auf dem REM-Bild ist die Fehlstelle, aufgrund fehlenden Materialkontrasts und geringer topographischer Unterschiede nur sehr schwer erkennbar. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Vertiefung zum einem mit Sol aufgefüllt wird und sich auf dem flachen Anstiegen und Flächen eine homogene defektfreie Zwischenschicht so wie Funktionsschicht abscheidet. Eine Rissbildung in der Sol-Gel-Schicht infolge veränderter Schichtdicken im Bereich dieser Fehlstelle wurde nicht beobachtet.

Abbildung 63 zeigt Aufnahmen mit dem konfokalen Lasermikroskop der partikelförmigen Fehlstelle auf der Probe K1_560.

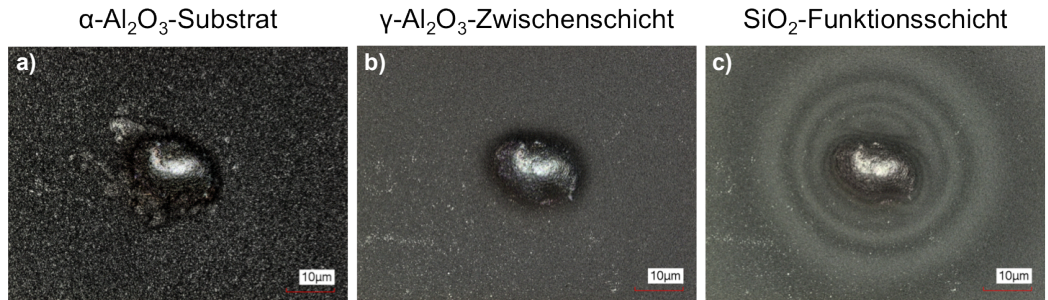


Abbildung 63: Aufnahmen einer Fehlstelle (Probe K1_560) mittels konvokalen Lasermikroskops:

- a) Unbeschichtetes Substrat; b) Beschichtet mit Zwischenschicht;
- c) Beschichtet mit SiO₂-Funktionsschicht (K1_560 Nullpunkt)

Wie eine nachträgliche EDX-Analyse mit dem REM ergeben hat, handelt es sich hier um einen chrom- und eisenhaltigen Partikel, der offensichtlich bei der Substratherstellung auf die Probenoberfläche gelangte. Abbildung 64 zeigt das Höhenprofil dieser Fehlstelle.

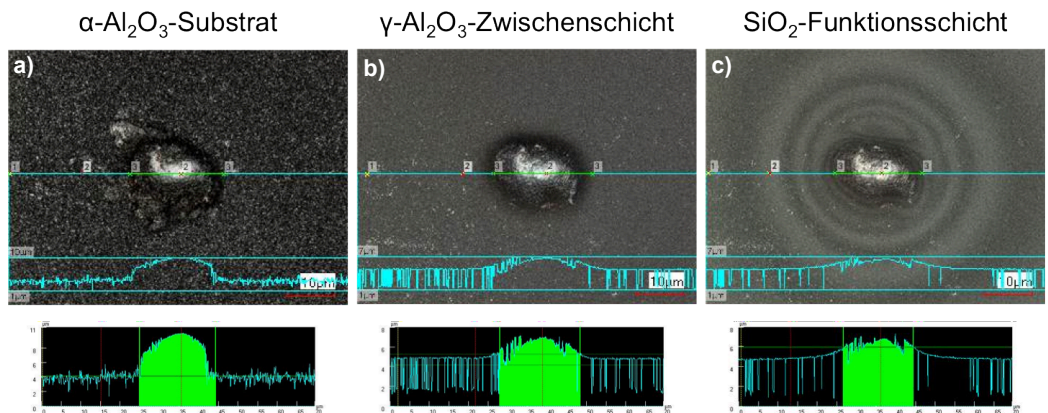


Abbildung 64: Höhenprofile der in Abbildung 63 gezeigten Aufnahmen.

Der in der Substratoberfläche eingeschlossene Partikel hat eine Höhe von 6 µm bezogen auf den ebenen Teil des Substrates und einen Durchmesser von 20 µm. Nach dem Aufbringen des γ-Al₂O₃-Zwischenschichtverbundes, beträgt der Höhenunterschied zwischen Spitze des Partikels und ebener Schicht nur noch 2 µm. Dies ist im Einklang mit der durchschnittlichen Schichtdicke von 4 µm des γ-Al₂O₃-Zwischenschichtverbundes. Demnach wurde um den Partikel herum homogen beschichtet, was auch an den Rändern deutlich zu erkennen ist. Im nächsten Beschichtungsschritt ist bezüglich der Höhe wenig Veränderung festzustellen. Es ist allerdings erkennbar, dass der Übergang an den Partikelrändern mehr abgeflacht ist.

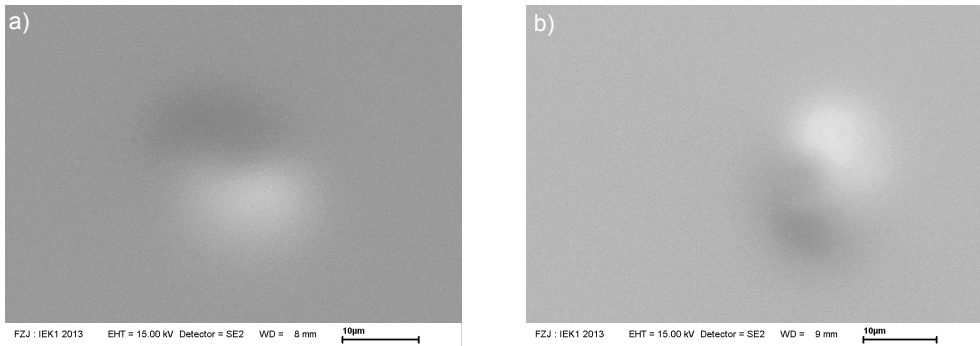


Abbildung 65: REM-Aufnahme der in Abbildung 63 gezeigten Fehlstelle (Probe K1_560) (mit Funktionsschicht)
 a) unter einem Neigungswinkel von 0°.
 b) unter einem Neigungswinkel von 20°.

Aus diesen Bildern ist nicht erkennbar, ob die Oberfläche des Partikels ebenfalls beschichtet wurde. Um eine Aussage hierrüber zu treffen, wurde diese Fehlstelle anschließend (mit Funktionsschicht) im REM untersucht (Abbildung 65). Auch hier gestaltete sich die Aufnahme wegen des fehlenden Materialkontrastes und der geringen topographischen Unterschied als äußerst schwierig. Daher wurde der Neigungswinkel von 0° auf 20° geändert (Abbildung 65-b). Die Schlussfolgerung ist hier ebenfalls, dass sich an dieser Stelle eine defektfreie homogene Funktionsschicht ausgebildet hat.

Nach Aufbringen der Funktionsschicht wurden allerdings zur vor nicht erfasste Stellen im Lasermikroskop nachgewiesen, an denen eine Rissbildung in der Funktionsschicht vorlag. Diese Stellen wurden mit dem REM in höherer Vergrößerung untersucht und mittels EDX analysiert. Abbildung 66 zeigt die Aufnahme einer dieser Stellen.

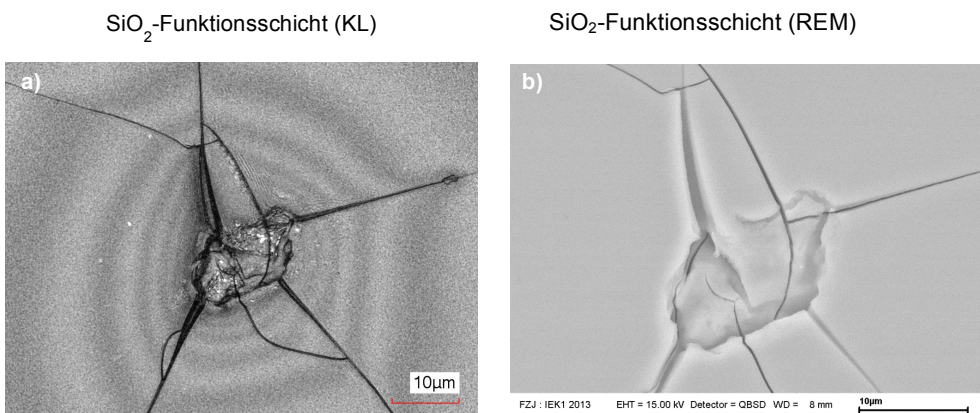


Abbildung 66: Fehlstelle die zur Rissbildung im SiO₂-Funktionsschichtverbund geführt hat:
 a) Aufnahme mit dem konvokalen Lasermikroskop.
 b) Aufnahme mit dem REM.

Das Bild zeigt, dass der Riss bis auf den Grund der Funktionsschicht reicht und ein Partikel

das Risszentrum bildet. Dieser Partikel ist teilweise mit einer Schicht bedeckt. Die EDX Analyse ergab, dass dieser Partikel ein Fremdpartikel war. Um festzustellen, wann dieser Partikel während des Beschichtungsprozesses auf die Probe gelangte, wurde die entsprechende Stelle in den zuvor, nach jedem Beschichtungsvorgang mittels des Weißlichttopographen angefertigten Aufnahmen der gesamten Probenoberfläche lokalisiert. Abbildung 67 zeigt die lokalisierte Position auf dem unbeschichteten α - Al_2O_3 -Substrat (Weißlichttopograph), auf dem γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund (Weißlichttopograph) und der SiO_2 -Funktionsschicht (konfokales Lasermikroskop).

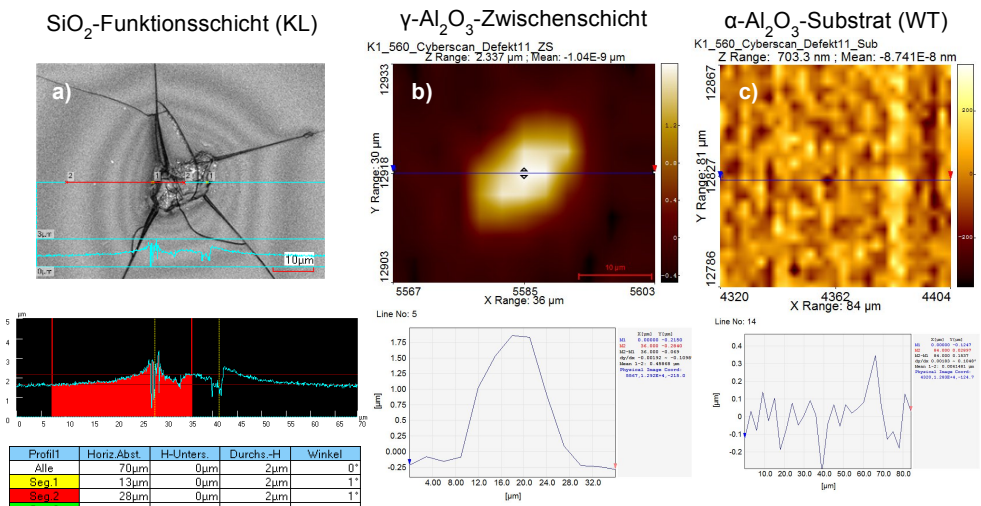


Abbildung 67: Aufnahme der Position an der nach Aufbringen der Funktionsschicht Rissbildung aufgetreten ist:

Abbildung 67-c zeigt die Position auf dem unbeschichteten α - Al_2O_3 -Substrat. Hier ist kein Partikel zu erkennen. Abbildung 67-b zeigt die gleiche Position nach dem Aufbringen des γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbundes. Hier ist ein Partikel mit einer Höhe von ca. 1,7 μm erkennbar. Im direkten Vergleich zu der Aufnahme (Abbildung 67-a) der Oberfläche des Funktionsschichtverbundes wird deutlich, dass dieser Partikel zur erfolgten Rissbildung geführt hat.

4.4.4. Untersuchung der Oberflächen von SiO₂-Funktionsschichten

Die orts aufgelöste Charakterisierung von Oberflächen wurde angewendet um die Oberflächen, von, im Rahmen dieser Arbeit hergestellten, SiO₂-Funktionsschichten, hinsichtlich einer Defektausbildung bzw. Abweichung der Oberflächenstruktur zu charakterisieren. Es wurden Proben untersucht, die nach dem standardisierten Verfahren (Probenreihe 2), unter Verwendung des α - Al_2O_3 -Substrates der Firma Pervatech und mittels Tintenstrahldruckens hergestellt wurden. Die Charakterisierung der Oberfläche erfolgte dabei zunächst durch konfokale Lasermikroskopie und anschließend für spezifische Stellen mit

dem Rasterelektronenmikroskop. Für einen direkten Vergleich der Proben untereinander wurde im konfokalen Lasermikroskop der Mittelpunkt der Proben lokalisiert und im Anzeigebild zentriert. Unter Verwendung des Objektivs mit 50x Vergrößerung wurde von diesem Bereich jeweils ein Bild aufgenommen (Größe ca. $296 \times 222 \mu\text{m}$). Abbildung 68 zeigt die Aufnahmen sowie, im Rahmen der durchgeführten Charakterisierung gemessene H_2 -Permeationsraten und H_2/CO_2 -Selektivitäten für die einzelnen Proben.

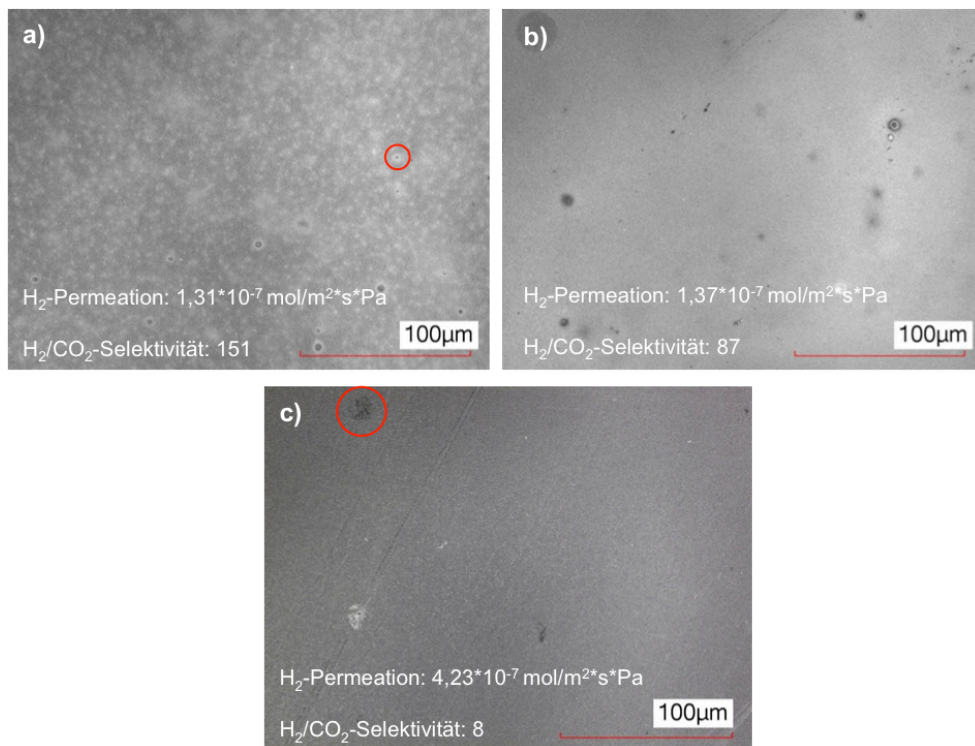


Abbildung 68: Oberflächenaufnahmen repräsentativer Stellen (zentrierter Mittelpunkt der Probe) von SiO_2 -Funktionsschichten mittels konfokalen Lasermikroskop:

- a) Probe K1_728_R2 hergestellt nach dem standardisierten Verfahren mittels computergestützter Tauchbeschichtung.
- b) Probe K1_257_I2 hergestellt mittels Tintenstrahldrucken
- c) Probe K1_806_P hergestellt nach dem standardisierten Verfahren mittels computergestützter Tauchbeschichtung unter Verwendung eines Substrates der Firma Pervatech.

In allen drei gezeigten Bereichen sind keine Fehlstellen zu beobachten von denen Risse wie in Abbildung 66 gezeigt ausgehen. Bei den Proben K1_728_R2 (Abbildung 68-a) und K1_257_I2 (Abbildung 68-b) sind dunkle Stellen zu erkennen, wobei im Fall der Probe K1_257_I2 (Abbildung 68-b) diese Stellen teilweise größer ausfallen. Im Fall der Probe K1_806_P (Abbildung 68-c) sind solche Stellen nicht zu erkennen, wobei jedoch deutlich eine andersartige große Fehlstelle zu erkennen ist (rot markiert). Abbildung 69 zeigt diese

Fehlstelle in höherer Vergrößerung, aufgenommen mit dem konfokalen Lasermikroskop.

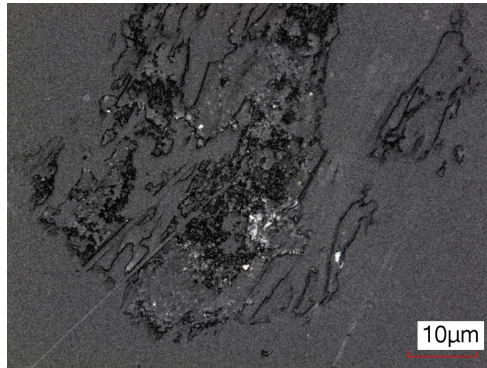


Abbildung 69: Aufnahme der in Abbildung 68-c markierten Fehlstelle auf der Probe K1_806_P in höherer Vergrößerung.

In höhere Vergrößerung ist deutlich zu erkennen, dass an dieser Stelle die Beschichtung sowohl mit dem γ - Al_2O_3 -Zwischenschichtverbund als auch mit der SiO_2 -Funktionsschicht nicht defektfrei durchgeführt werden konnte. Es ist davon auszugehen, dass auf der Probe noch weitere Fehlstellen vorhanden sind, die in Summe die unzureichende H_2/CO_2 -Selektivität von 8 und relativ hohe H_2 -Permeation von $4,23 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ verursachen. Zur gezielten Analyse der Fehlstellen die sich sowohl bei der Probe K1_728_R2 (Abbildung 68-a) als auch bei der Probe K1_257_I2 (Abbildung 68-b) zeigten wurde die Probe K1_728_R2 zusätzlich im REM analysiert. Abbildung 70 zeigt eine REM-Aufnahme der in Abbildung 68-a rot markierten Stelle.

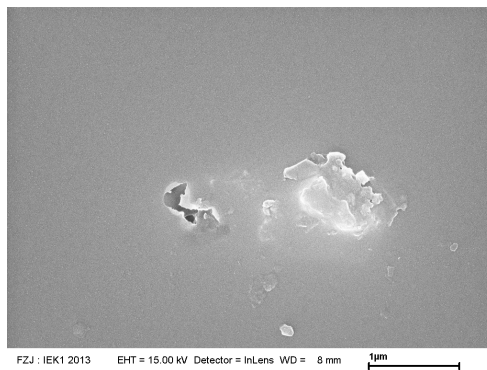


Abbildung 70: Aufnahme der in Abbildung 68-a rot markierten Stelle mittels des REMs

Die REM-Aufnahme zeigt, dass es sich hier um einen Partikel handelt, der offensichtlich überbeschichtet wurde. Ähnlich wie im Fall der Partikelförmigen Modellfehlstelle (siehe Abbildung 63), können auch hier keine Risse die von diesem Partikel fortlaufen gefunden werden. Während der Charakterisierung mit dem REM konnten in unmittelbarer Nähe zu der

in Abbildung 70 gezeigten Fehlstelle weitere Fehlstellen lokalisiert werden (Abbildung 71), die zuvor im konfokalen Lasermikroskop nicht erfasst werden konnten.

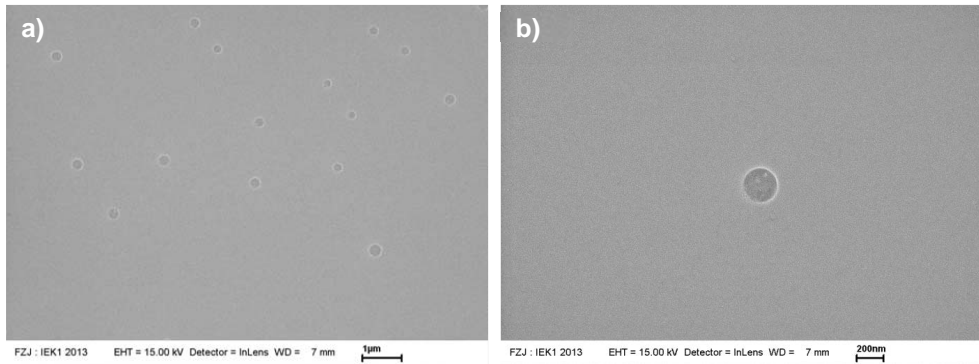


Abbildung 71: REM-Aufnahmen von Fehlstellen auf der Probe K1_728_R2:

- a) Mehrere Fehlstellen in einem Bereich von ca. 8 x 6 µm.
- b) Rot markierte Fehlstelle in höherer Vergrößerung.

Den in Abbildung 71 gezeigten Fehlstellen konnte im Gegensatz zu den zu vor analysierten Fehlstellen keine Entstehung durch Fremdkontamination zugeordnet werden. Sie haben eine geringe Ausdehnung und aus dem fehlenden Materialkontrast in der REM-Aufnahme, ist zu schließen, dass im Zentrum dieser Stellen SiO_2 vorhanden ist. Das bedeutet, dass diese Stellen nicht in vertikaler Richtung durch den gesamten SiO_2 -Schichtverbund verlaufen.

4.4.5. Zusammenfassung und Diskussion

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur orts aufgelösten Charakterisierung stellt eine aussagekräftige und effizient anzuwendende Methode dar um gezielt Oberflächeneffekte zu untersuchen. Bei allen durchgeführten Untersuchungen konnten entsprechende Stellen mit einer Genauigkeit von $< 5 \mu\text{m}$ wiedergefunden werden.

Anhand der durchgeführten Charakterisierungen an dem unbeschichteten und mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbund beschichteten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat der Firma Atech konnte gezeigt werden, dass die Beschichtung trotz der hohen Rauheit bzw. Welligkeit des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrats erfolgreich durchgeführt werden konnte. Dabei hat sich gezeigt, dass in der Regel zunächst Senken aufgefüllt und höher gelegene Stellen nur geringfügig beschichtet werden. Aus diesen Informationen lässt sich schlussfolgern, dass durch mehrere Beschichtungsvorgänge eine Homogenisierung der Oberfläche erfolgen kann was sich entsprechend den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.4.2 positiv auf die SiO_2 -Funktionsschicht auswirkt.

Aus der Untersuchung der durch einen Mikrohärteeindruck erzeugten Vertiefung und der partikelförmigen Fehlstelle lässt sich schließen, dass diese Fehlstellen der Topographie auf der Oberfläche des Substrates einen deutlich geringeren Einfluss auf die Schichtqualität

haben als ursprünglich angenommen. Die Analyse beider Stellen hat gezeigt, dass keine Rissbildung erfolgte und die Abscheidung sowohl des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbund und des SiO_2 -Funktionsschichtverbundes defektfrei durchgeführt werden konnte. Im Gegensatz dazu haben sich bei der weiteren Untersuchung der Probe K1_560 deutliche Defekte auf der Oberfläche der SiO_2 -Funktionsschicht von denen eine Rissbildung ausging gezeigt. Durch die nachträgliche Auswertung der zuvor angefertigten Flächenscans (vor jedem Beschichtungsschritt) mittels Weißlichttopographie der gesamten Probe, konnten diesen Fehlstellen Fremdpartikel, die sich auf der Oberfläche des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbundes befanden bevor die SiO_2 -Funktionsschichten aufgetragen wurden, als Ursache zugeordnet werden. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass Fremdpartikel die während des Herstellungsprozesses auf die Probe gelangen, zu großen Defekten in der SiO_2 -Funktionsschicht führen können. Die jeweilige Untersuchung eines repräsentativen Bereiches auf der Oberfläche der SiO_2 -Funktionsschichten der Proben K1_728_R2 (Standard Herstellung), K1_257_I2 (Tintenstrahldruck) und K1_806_P (Substrat Pervatech) mittels konfokaler Lasermikroskopie zeigte, dass auf allen drei Proben keine Rissbildung erfolgte. Im Fall der Probe K1_806_P konnte durch eine Aufnahme einer Fehlstelle in höhere Vergrößerung gezeigt werden, dass hier die Beschichtung nicht erfolgreich war. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit der niedrigen H_2/CO_2 -Selektivität von 8, die zuvor für diese Probe experimentell gemessen wurde. Die Probe K1_728_R2 wurde zusätzlich im REM charakterisiert. Hier zeigte sich, dass es sich bei Stellen die im konfokalen Lasermikroskop als dunkle Punkte erscheinen um Fremdpartikel handelt, die überbeschichtet wurden. Zusätzlich konnten Stellen analysiert werden, die nicht einer Fremdkontamination zugeordnet werden konnten. Bei diesen Stellen handelte es sich um kreisförmig (Durchmesser ca. 200 nm) Bereiche in denen eine inhomogene Beschichtung mit SiO_2 vorlag.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass im Wesentlichen drei verschiedene Ursachen zu einer Defektbildung in der SiO_2 -Funktionschicht führen können:

Inhomogenität auf der Substratoberfläche

Wie im Fall des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrates der Firma Pervatech (Probe K1_806_P) gezeigt, können Fehlstellen im Substrat sowohl den $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbund als auch den SiO_2 -Funktionsschichtverbund negativ beeinflussen. Dabei ist zu beachten, dass es sich hier nicht um eine hohe Rauheit oder Welligkeit handelt, sondern um einzelne Stellen die vermutlich aus dem Herstellungsprozess resultieren. Vermutlich wurde die Ausgangssuspension zur Herstellung der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate mit Fremdpartikeln kontaminiert, die durch die Wärmebehandlung entfernt wurden und so zu der Inhomogenität der Oberfläche geführt haben. Diesen Stellen können nicht vollständig mit dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbund abgedeckt werden, was dazu führt, dass die Partikel des SiO_2 -Sols in die Poren des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrates infiltrieren und sich Defekte in dem SiO_2 -Funktionsschichtverbund ausbilden, die die selektiven Eigenschaften der SiO_2 -Funktionsschicht negativ beeinflussen.

Kontamination mit Fremdpartikeln

Die durchgeführten Charakterisierungen zeigen, dass Fremdpartikel zu Defekten in der SiO_2 -Funktionschicht führen können. Hierbei lässt sich allerdings eine unterschiedliche Wirkung der Fremdkontamination beobachten. Zum einen führen Partikel zu einer Rissbildung in den aufgetragenen Schichten und zum anderen können die Fremdpartikel ohne Rissbildung überbeschichtet werden. Es ist davon auszugehen, dass im Fall einer Rissbildung die Trenneigenschaften der SiO_2 -Funktionsschicht deutlich beeinflusst wird, und eine niedrige H_2/CO_2 -Selektivität resultiert. Im Fall der Überbeschichtung ohne Rissbildung können hingegen noch H_2/CO_2 -Selektivität von über 50 erreicht werden (z.B. Probe K1_257_I2). Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese Fehlstellen zu einer Abweichung verschiedener SiO_2 -Membrane führt. Dafür spricht der Unterschied, der sich im Vergleich der im Reinraum mittels Tauchbeschichtung und der außerhalb des Reinraums mittels Tintenstrahldrucken hergestellten Proben, zeigt. Dieser negative Einflussfaktor auf die reproduzierbare Herstellung von SiO_2 -Funktionsschichten, lässt sich durch eine Herstellung der Schichten in Reinräumen minimieren. Hier ist allerdings einschränkend festzuhalten, dass auch bei Proben die in dem Reinraum der Klasse 1000 nach ISO3 hergestellt wurden (z.B. Probe K1_728_R2) diese Art von Defekten in kleiner Anzahl festgestellt werden konnten. Daraus lässt sich Schlussfolgern, dass zur Steigerung der Reproduzierbarkeit in Zukunft noch höhere Reinraumklassen verwendet werden sollten.

Ohne Fremdeinwirkung erzeugte Fehlstellen

Die in Abbildung 71 gezeigten Fehlstellen weichen deutlich von denen, die durch Fremdkontamination verursacht worden sind ab. Da sie nicht durch den SiO_2 -Schichtverbund bis zum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbund reichen, ist davon auszugehen, dass sie nicht die Ursache für deutlich niedrige H_2/CO_2 -Selektivitäten sind und auch nicht zu einem Gastransport basierend auf Knudsen Diffusion führen. Sie könnten allerdings die Ursache für die in Kapitel 4.2.3.3 diskutierten gasartabhängigen Abweichungen der Permeationsraten sein. Hier ist denkbar, dass sie bei vermehrtem Auftreten, im statistischen Mittel zu einer Reduzierung der Schichtdicke führen, die sich auf die Permeation der Gase auswirkt, die größenabhängig in die freien Volumina der SiO_2 -Schicht eindringen können. Folgt man dieser Hypothese würde das bedeuten, dass die amorphe Mikrostruktur der SiO_2 -Schichten einen höheren Einfluss auf den Gastransport hat als ursprünglich angenommen. Eine Möglichkeit wäre hier, dass sich sowohl Volumina ausbilden, die in einer Größenordnung liegen die eine Permeation von Molekülen mit größeren kinetischen Durchmesser (z.B. CO_2) ermöglichen und Volumina die in einer Größenordnung liegen die es nur kleineren Molekülen (z.B. H_2) ermöglichen hindurch zu permeieren. In diesem Fall würde eine höhere Schichtdicke zu einer besseren Trenneigenschaft führen, da die Wahrscheinlichkeit wächst dass das größere Molekül, beim durchqueren der Schicht auf eine kleinere Pore stößt und so abgeblockt wird. Um diesen Sachverhalt zu klären müssen zukünftig genauere Analysen zur Charakterisierung der Mikrostruktur durchgeführt werden.

Sollte sich bestätigen, dass diese Fehlstellen einen deutlichen Einfluss auf die reproduzierbare Herstellung von SiO_2 -Schichten hat können momentan keine Schritte unternommen werden um diesen Einfluss zu minimieren, da das Auftreten nicht einem spezifischen Vorgang im Herstellungsprozess zugeordnet werden kann.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Gastrennung (z.B. CO₂-Abtrennung in fossil befeuerten Kraftwerken) durch mikroporöse SiO₂-Membrane realisiert werden kann. Die Herstellung dieser Membrane erfolgt häufig durch einen nasschemischen Sol-Gel-Prozess. Der experimentelle Nachweis der molekülgrößenabhängigen Permeation und der Selektivität erfolgte zumeist an Einzelproben im Labormaßstab, so dass eine gute Reproduzierbarkeit nicht nachgewiesen werden konnte. Für einen industriellen großtechnischen Einsatz ist allerdings eine reproduzierbare Herstellung derartiger Membransysteme zwingend notwendig.

Die Zielsetzung dieser Arbeit war es, geeignete Charakterisierungsmethoden und Herstellungsverfahren zu etablieren, mit denen die Reproduzierbarkeit der Herstellung von mikroporösen SiO₂-Membranen zur Gastrennung in Hinblick auf eine industrielle Anwendung gesteigert werden kann.

Um eine gute Vergleichbarkeit und Bewertung der Ergebnisse untereinander zu ermöglichen, wurde für die Herstellung der verwendeten Proben ein standardisiertes Membransystem, bestehend aus einem α -Al₂O₃-Substrat, einem γ -Al₂O₃-Zwischenschichtverbund und einem SiO₂-Funktionsschichtverbund eingeführt. Die Herstellung der Membranschichten erfolgte durch einen Sol-Gel-Prozess, dessen Parameter (Sol-Synthese, Beschichtung und Wärmebehandlung) zuvor gezielt festgelegt wurden. Dabei wurde bewusst eine undotierte SiO₂-Funktionsschicht gewählt, obwohl aus der Literatur bekannt war, dass Schichten aus diesem Werkstoff unter bestimmten Bedingungen eine unzureichende hydrothermale Stabilität aufweisen. Grund der Entscheidung für undotiertes SiO₂ hierfür war die detailliert beschriebene und experimentell gut anwendbare Sol-Gel-Chemie zur Herstellung dieser SiO₂-Funktionsschichten. So konnte von einer sehr guten Reproduzierbarkeit der Sol-Synthese ausgegangen und eine zusätzliche Fehlerquelle weitgehend ausgeschlossen werden. Alle durchgeführten Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, die gewonnenen Ergebnisse zukünftig auch auf andere nasschemisch hergestellte Membranschichten anwenden zu können.

Der erste Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Evaluierung einer geeigneten Charakterisierungsroutine, mit der eine gezielte Analyse der einzelnen Komponenten des standardisierten gradierten Membranaufbaus möglich war.

Die Charakterisierungsroutine beinhaltete zunächst die Charakterisierung von unbeschichteten und mit γ -Al₂O₃-Zwischenschichtverbund beschichteten α -Al₂O₃-Substraten (Herstellung am IEK-1). Zur experimentellen Untersuchung wurden Permeationsmessungen mit Einzelgasen, Permporosimetriemessungen und zusätzlich im Falle des α -Al₂O₃-Substrates eine Quecksilberporosimetrie durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass die untersuchten Komponenten jeweils die erwarteten mittleren Porengröße von ca. 85 nm für das α -Al₂O₃-Substrat und ca. 4 nm für den γ -Al₂O₃-Zwischenschichtverbund aufwiesen. Bezüglich der mittleren Porengröße des γ -Al₂O₃-Zwischenschichtverbundes konnte mittels

Permporosimetrie durch Messung verschiedener Herstellungschargen nachgewiesen werden, dass durch den verwendeten Herstellungsprozess eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht werden konnte. Neben dieser rein experimentellen Untersuchung wurde in beiden Fällen ein Modell (Binary-Friction-Modell) zur mathematischen Beschreibung des Gastransportes angewendet und das Ergebnis mit den experimentell ermittelten Permeationswerten verglichen. Hier zeigte sich insbesondere für das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat eine gute Übereinstimmung, so dass in Zukunft das Modell dazu verwendet werden kann, um Vorhersagen zum Einfluss der Porengröße, bezüglich des Gastransportes von alternativen Trägern zu machen.

Zur Charakterisierung der mikroporösen SiO_2 -Funktionschichten wurden zwei unterschiedliche Anlagen zur Messung der Permeation der Gase He , H_2 , CO_2 und N_2 eingesetzt. An der im Cross-Flow-Modus betriebenen Anlage der University of Alberta in Kanada konnten während eines dreimonatigen Gastaufenthaltes zwei am IEK-1 hergestellte SiO_2 -Membrane umfassend charakterisiert werden. Die Messungen erfolgten sowohl mit den zuvor genannten Einzelgasen als auch mit einem Gasgemisch aus H_2/CO_2 . Aus den Ergebnissen konnte geschlussfolgert werden, dass im Fall der einen SiO_2 -Membran ein Gastransport basierend auf Knudsen Diffusion und im Fall der anderen Membran ein Gastransport auf Basis eines partiellen Molekularsieb Effektes vorlagen. Als wesentliche Ursache für den Unterschied der beiden Membranen wurde ein großer Defekt in der SiO_2 -Funktionsschichtoberfläche der ersten Membran festgestellt. Weitere Permeationsversuche wurden an einer Anlage im IEK-1 durchgeführt, die im Dead-End-Modus betrieben wurde. In diesem Zusammenhang wurden mehrere Probenreihen nach dem standardisierten Herstellungsverfahren mittels Tauchbeschichtung hergestellt. Bei zwei Probenreihen wurde das am IEK-1 hergestellte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat verwendet. Zusätzlich wurden mehrere Proben unter Verwendung alternativer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate hergestellt. Hier kamen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate der Firma Pervatech und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate der Firma Atech zum Einsatz. Innerhalb der ersten beiden Reihen konnten gute H_2/CO_2 -Selektivitäten (bis max. 201) erzielt werden. Die Reproduzierbarkeit der Schichten in beiden Reihen war jedoch nur bedingt gegeben. Die Charakterisierung der Proben auf alternativen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten zeigte, dass es im Fall der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat der Firma Pervatech nicht möglich war, erfolgreich gut selektive SiO_2 -Funktionsschichten herzustellen, da Inhomogenitäten auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substratoberfläche zu einer fehlerhaften Schichtausbildung im $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbund und im SiO_2 -Funktionsschichtverbund führten. Im Fall der Proben auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten der Firma Atech konnten bessere Selektivitäten, trotz einer höheren Rauheit bzw. Welligkeit, erreicht werden. Es zeigte sich, dass unter Verwendung dieses Substrates in der zur Charakterisierung eingesetzten Betriebsart (Anströmung auf der Funktionsschichtseite) keine deutlichen Erhöhung der Permeation durch die gesamte gradierte SiO_2 -Membran erreicht werden konnte, obwohl das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate der Firma Atech an sich durch einen bereits gradierten Aufbau einen geringeren Strömungswiderstand aufwies. Diese Substrate bieten allerdings den Vorteil einer kostengünstigeren Herstellung und können in anderen Betriebsarten (Anströmung auf der Substratseite) zur Vorteilen führen, was sie in Zukunft insbesondere aus wirtschaftlicher Sicht zu aussichtsreichen Kandidaten für die Herstellung von

großflächigen Gastrennmembranen macht.

Im zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit wurde das Tintenstrahldrucken als innovatives Verfahren zur Herstellung von SiO_2 -Membranschichten untersucht. Das Tintenstrahldrucken wird bereits in anderen Anwendungen erfolgreich zur Herstellung von dünnen Schichten eingesetzt. Zur Herstellung der in dieser Arbeit behandelten SiO_2 -Funktionsschichten wurden zunächst geeignete Druckparameter und ein gut zu verdruckendes Lösungsmittel (1-Propanol) für das nach dem definierten Standard hergestellte SiO_2 -Sol evaluiert. Mit den systematisch ausgewählten Druckparametern war es möglich, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate mit aufgetragenem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichtverbund (standardisierte Herstellung auf IEK-1 Substraten) mit in 1-Propanol gelösten SiO_2 -Sol zu bedrucken. Nach der in einem Schnellheizofen durchgeführten Wärmebehandlung wurden homogene keramische SiO_2 -Schichten erreicht. Vor der anschließenden Charakterisierung und Auswertung dieser Schichten wurde der Prozess aus Beschichtung und Wärmebehandlung dreimal wiederholt, woraus eine Schichtdicke des SiO_2 -Funktionsschichtverbunds von ca. 100 nm resultierte, die vergleichbar mit den bei der Tauchbeschichtung erreichten Schichtdicken war. Die anschließende Charakterisierung der mittels Tintenstrahldruckens hergestellten SiO_2 -Membrane zeigte, dass hier keine H_2/CO_2 -Selektivitäten über 100 erreicht werden konnten. Dennoch lassen H_2/CO_2 -Selektivitäten von über 50 darauf schließen, dass ein molekülgrößenabhängiger Gastrennmechanismus vorlag. Innerhalb zweier angefertigter Probenreihen, mit jeweils 3 Proben konnte zwar eine gute Reproduzierbarkeit bezüglich der Selektivität erzielt werden, beim Vergleich der Permeationsraten ergaben sich jedoch noch größerer Abweichungen.

Als Ursache für die nur bedingt gegebene Reproduzierbarkeit der hergestellten Schichten konnten verschiedene Defekte, die sich in dem ca. 100 nm dünnen SiO_2 -Funktionsschichtverbund ausgebildet haben, identifiziert werden.

Zur Analyse dieser Oberflächendefekte wurde eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode angewendet, die eine orts aufgelöste Charakterisierung von Oberflächen durch verschiedene optische Charakterisierungsmethoden (z.B. Rasterelektronenmikroskopie, konfokale Lasermikroskopie oder Weißlichttopographie) mit vertretbarem Zeitaufwand zulässt. Durch diese Methode war es möglich, spezifische Stellen auf Oberflächen zu erfassen und nach der Beschichtung erneut zu lokalisieren. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass Inhomogenitäten auf der Substratoberfläche, zu Fehlstellen in dem SiO_2 -Funktionsschichtverbund führen, die die Reproduzierbarkeit negativ beeinflussen. Durch gezielte Versuche mit Modellfehlstellen und der Analyse der hergestellten SiO_2 -Schichten konnte zusätzlich gezeigt werden, dass Fremdpartikel zu Defekten führen, die die Reproduzierbarkeit stark beeinflussen können. Neben diesen Fehlstellen konnten noch weitere kreisförmige Fehlstellen identifiziert werden, die in der Mikrostruktur der SiO_2 -Funktionsschicht lagen. Der Entstehung dieser Fehlstellen konnte keine eindeutige Ursache zugeordnet werden. Denkbar ist hier, dass sie nach der Beschichtung während der Schichtbildung entstanden sind. Diese Fehlstellen könnten der Grund dafür, dass selbst Membranen mit nachweislich guter, nicht durch Fremdkontamination geschädigter SiO_2 -Funktionsschicht, hinsichtlich Ihrer Permeation und Selektivität voneinander abweichen.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass sich die entwickelte Charakterisierungsroutine dazu eignet, gradierte SiO_2 -Membrane umfassend zu analysieren und bezüglich Ihrer Reproduzierbarkeit zu beurteilen. Daher kann bei der zukünftigen Charakterisierung von gradierten Systemen auf diese Routine zurückgegriffen werden. Obwohl der Herstellungsprozess systematisch optimiert wurde, konnte nur eine bedingte Verbesserung der Reproduzierbarkeit der hergestellten Schichten erreicht werden. Die wesentliche Ursache hierfür liegt in der niedrigen Fehlertoleranz der ca. 100 nm dünnen SiO_2 -Funktionsschichten. Bezüglich der Defektausbildung, verursacht durch Fremdkontamination, sollte zukünftig die Herstellung unter noch reineren Bedingungen stattfinden, um die Fremdkontamination zu vermeiden. Hier ist allerdings fraglich ob dies mit vertretbarem Aufwand möglich ist, da auch bei Proben, die ausschließlich in einem Reinraum der Klasse 1000 hergestellt wurden, durch Fremdkontamination verursachte Fehlstellen gefunden wurden. Neben diesen Fehlstellen durch Fremdkontamination wurden andere Unregelmäßigkeiten bei der Schichtausbildung gefunden, die ausschließlich in der SiO_2 -Funktionsschicht auftraten. Zur Klärung des Einflusses dieser Stellen muss die Mikrostruktur der SiO_2 -Schichten besser untersucht werden. Hier stellt die Positronenlebensdauer Spektroskopie (engl. Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS)) eine vielversprechende Charakterisierungsmethode dar. Mit ihr ist es möglich, die freien Volumina innerhalb der amorphen SiO_2 -Schicht zu bestimmen. Daraus lässt sich schlussfolgern, ob bereits in dünnen Schichten eine zur Gastrennung fähige Porenstruktur vorliegt oder ob eine gewisse Schichtdicke notwendig ist. Falls die Gastrennung von der Dicke der SiO_2 -Schicht entscheidend abhängt, wäre das ein Indiz dafür, dass die in dieser Arbeit beobachteten Fehlstellen einen Einfluss auf die reproduzierbare Herstellung der SiO_2 -Schichten haben. Bezüglich einer zukünftigen Vermeidung dieser Fehlstellen können keine Aussagen getroffen werden, da die Verursachung keinem steuerbaren äußeren Einfluss zugeordnet werden konnten.

Aus industrieller Sicht stellen insbesondere die Ergebnisse, die durch Anwendung des Tintenstrahl Druckers erreicht wurden, ein großes Potential zur effizienteren Herstellung von keramischen Membranen dar. Die Technologie bietet den Vorteil der guten Skalierbarkeit und stellt auch ein gut zu automatisierendes System dar. Unter Einbeziehung des Kenntnisstandes zur Defektausbildung durch Fremdkontamination, bietet dieses Verfahren die Möglichkeit, das Sol in einem abgeschlossenen Gefäß vor Kontamination besser zu schützen. Es ist denkbar den Prozess in einer Einhausung zur realisieren, in der sich gleichzeitig eine Ofen befindet, in den die beschichtete Probe mittels des Substrattisches zur Wärmebehandlung transportiert wird. Außerdem stellt die Kombination aus Tintenstrahl drucken und Wärmebehandlung in einem Schnellheizofen einen sehr zeiteffizientes Verfahren dar. Durch gezielte Variation der Druckparameter ist es denkbar, dass zukünftig die gewünschte Schichtdicke bereits mit einem Druckvorgang erreicht werden kann, was zu einer weiteren Zeitersparnis führen würde.

6. Literatur

- [1] LONSDALE, H.K.: The growth of membrane technology. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 10 (1982), Nr. 2–3, S. 81–181
- [2] *World Energy Outlook 2012*, 2012 — ISBN 92-64-18084-2
- [3] TAKHT RAVANCHI, MARYAM ; KAGHAZCHI, TAHEREH ; KARGARI, ALI: Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. In: *Desalination* Bd. 235 (2009), Nr. 1–3, S. 199–244
- [4] SCHERER, VIKTOR ; STOLTEN, DETLEF ; FRANZ, JOHANNES ; RIENSCHKE, ERNST: CCS-Abscheidetechniken: Stand der Technik und Entwicklungen. In: *Chemie Ingenieur Technik* Bd. 84 (2012), Nr. 7, S. 1026–1040
- [5] SCHOLES, COLIN A. ; SMITH, KATHRYN H. ; KENTISH, SANDRA E. ; STEVENS, GEOFF W.: CO₂ capture from pre-combustion processes—Strategies for membrane gas separation. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* Bd. 4 (2010), Nr. 5, S. 739–755
- [6] OHLROGGE, K. ; EBERT, K.: *Membranen: Grundlagen, Verfahren und Industrielle Anwendungen* : Wiley VCH Verlag GmbH, 2006 — ISBN 9783527309795
- [7] SCHULZ, GÜNTER ; MICHELE, HELMUT ; WERNER, UDO: Gas-Trennung mit Membranen. In: *Chemie Ingenieur Technik* Bd. 54 (1982), Nr. 4, S. 351–362
- [8] BURGGRAAF, A. J. ; COT, L.: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology* : Elsevier Science, 1996 — ISBN 9780080534701
- [9] DE VOS, RENATE M ; VERWEIJ, HENK: Improved performance of silica membranes for gas separation. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 143 (1998), Nr. 1–2, S. 37–51
- [10] DE VOS, RENATE M. ; MAIER, WILHELM F. ; VERWEIJ, HENK: Hydrophobic silica membranes for gas separation. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 158 (1999), Nr. 1–2, S. 277–288
- [11] TSAI, CHUNG-YI ; TAM, SIU-YUE ; LU, YUNFENG ; BRINKER, C.JEFFREY: Dual-layer asymmetric microporous silica membranes. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 169 (2000), Nr. 2, S. 255–268
- [12] BOFFA, V. ; BLANK, D.H.A. ; TEN ELSHOF, J.E.: Hydrothermal stability of microporous

silica and niobia–silica membranes. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 319 (2008), Nr. 1–2, S. 256–263

[13] HAULER, F.: *Herstellung und Charakterisierung von keramik und metallgestützten Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken, Schriften des Forschungszentrums Jülich / Reihe Energie & Umwelt: Reihe Energie & Umwelt: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2010 — ISBN 9783893366620*

[14] GOPALAKRISHNAN, SURAJ ; DINIZ DA COSTA, JOÃO C.: Hydrogen gas mixture separation by CVD silica membrane. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 323 (2008), Nr. 1, S. 144–147

[15] OYAMA, S.T. ; LEE, D. ; HACARLIOGLU, P. ; SARAF, R.F.: Theory of hydrogen permeability in nonporous silica membranes. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 244 (2004), Nr. 1–2, S. 45–53

[16] SEA, B.-K. ; KUSAKABE, K. ; MOROOKA, S.: Pore size control and gas permeation kinetics of silica membranes by pyrolysis of phenyl-substituted ethoxysilanes with cross-flow through a porous support wall. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 130 (1997), Nr. 1–2, S. 41–52

[17] ARAKI, SADAŌ ; MOHRI, NORITO ; YOSHIMITSU, YUICHI ; MIYAKE, YOSHIKAZU: Synthesis, characterization and gas permeation properties of a silica membrane prepared by high-pressure chemical vapor deposition. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 290 (2007), Nr. 1–2, S. 138–145

[18] SUN, YOUYI ; ZHANG, YONGJI ; LIANG, QING ; ZHANG, YU ; CHI, HUIJUN ; SHI, YI ; FANG, DAINING: Solvent inkjet printing process for the fabrication of polymer solar cells. In: *RSC Advances* (2013)

[19] NOLLET, J. A.: *Leçons de physique expérimentale* : Guerin, 1784

[20] MELIN, T. ; RAUTENBACH, R.: *Membranverfahren* : Springer London, Limited, 2007 — ISBN 9783540343288

[21] Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendation 1996). In: *Journal of Membrane Science* Bd. 120 (1996), Nr. 2, S. 149–159

[22] HSIEH, H.P.: *Inorganic Membranes for Separation and Reaction, Membrane Science and Technology* : Elsevier Science, 1996 — ISBN 9780080534695

[23] JULBE, A. ; FARRUSSENG, D. ; GUIZARD, C.: Limitations and potentials of oxygen

transport dense and porous ceramic membranes for oxidation reactions. In: *Catalysis in Membrane Reactors Catalysis in Membrane Reactors Proceedings of the 6th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors* Bd. 104 (2005), Nr. 2–4, S. 102–113

[24] STRATHMANN, HEINER ; CHMIEL, HORST: Membranen in der Verfahrenstechnik. In: *Chemie Ingenieur Technik* Bd. 57 (1985), Nr. 7, S. 581–596

[25] VAN GESTEL, TIM ; SEBOLD, DORIS ; MEULENBERG, WILHELM A. ; BRAM, MARTIN ; BUCHKREMER, HANS-PETER: Manufacturing of new nano-structured ceramic-metallic composite microporous membranes consisting of ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂ and stainless steel. In: *Solid State Ionics 16: Proceedings of the 16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16), Part II* Bd. 179 (2008), Nr. 27–32, S. 1360–1366

[26] ZSIGMONDY, R. ; BACHMANN, W.: Über neue Filter. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* Bd. 103 (1918), Nr. 1, S. 119–128

[27] PAUL, DIETER: Polymermembranen für die Stofftrennung. In: *Chemie in unserer Zeit* Bd. 32 (1998), Nr. 4, S. 197–205

[28] KERR, PETER G ; HUANG, LOUIS: Review: Membranes for haemodialysis. In: *Nephrology* Bd. 15 (2010), Nr. 4, S. 381–385

[29] MORATA, A. ; BENITO, S. ; GONZÁLEZ, M.C. ; PALOMERO, F. ; TESFAYE, W. ; SUÁREZ-LEPE, J.A.: Cold pasteurisation of red wines with high hydrostatic pressure to control Dekkera/Brettanomyces: effect on both aromatic and chromatic quality of wine. In: *European Food Research and Technology* Bd. 235 (2012), Nr. 1, S. 147–154

[30] FREEMAN, G.J. ; MCKECHNIE, M.T.: Filtration and Stabilization of Beers. In: LEA, A. H. ; PIGGOTT, J. (Hrsg.): *Fermented Beverage Production* : Springer US, 2003 — ISBN 978-0-306-47706-5, S. 365–392

[31] ECHAVARRÍA, A.P. ; TORRAS, C. ; PAGÁN, J. ; IBARZ, A.: Fruit Juice Processing and Membrane Technology Application. In: *Food Engineering Reviews* Bd. 3 (2011), Nr. 3-4, S. 136–158

[32] BERNARDO, P. ; DRIOLI, E. ; GOLEMME, G.: Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* Bd. 48 (2009), Nr. 10, S. 4638–4663

[33] VAN DER BRUGGEN, BART ; VANDECASTEELE, CARLO ; VAN GESTEL, TIM ; DOYEN, WIM ; LEYSEN, ROGER: A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. In: *Environmental Progress* Bd. 22 (2003), Nr. 1, S. 46–56

- [34] MARK, J.E.: *Physical properties of polymers handbook* : Springer New York, 2007 — ISBN 9780387690025
- [35] SANCHEZ MARCANO, JOSÉ G. ; TSOTSIS, THEODORE T.: Membrane Reactors. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000 — ISBN 9783527306732
- [36] CORONAS, J ; SANTAMARÍA, J: Catalytic reactors based on porous ceramic membranes. In: *Catalysis Today* Bd. 51 (1999), Nr. 3–4, S. 377–389
- [37] BOELTKEN, T. ; BELIMOV, M. ; PFEIFER, P. ; PETERS, T.A. ; BREDESEN, R. ; DITTMAYER, R.: Fabrication and testing of a planar microstructured concept module with integrated palladium membranes. In: *Special issue: Hybrid and Reactive Separations* Bd. 67 (2013), Nr. 0, S. 136–147
- [38] FENG, XIAN SHE ; HUANG, ROBERT Y. M.: Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* Bd. 36 (1997), Nr. 4, S. 1048–1066
- [39] HASZELDINE, R. STUART: Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? In: *Science* Bd. 325 (2009), Nr. 5948, S. 1647–1652
- [40] PIRES, J.C.M. ; MARTINS, F.G. ; ALVIM-FERRAZ, M.C.M. ; SIMÕES, M.: Recent developments on carbon capture and storage: An overview. In: *Special Issue on Carbon Capture & Storage* Bd. 89 (2011), Nr. 9, S. 1446–1460
- [41] KANNICHE, MOHAMED ; GROS-BONNIVARD, RENÉ ; JAUD, PHILIPPE ; VALLE-MARCOS, JOSE ; AMANN, JEAN-MARC ; BOUALLOU, CHAKIB: Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. In: *Selected Papers from the 11th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction* Bd. 30 (2010), Nr. 1, S. 53–62
- [42] FIGUEROA, JOSÉ D. ; FOUT, TIMOTHY ; PLASYNSKI, SEAN ; MCILVRIED, HOWARD ; SRIVASTAVA, RAMESHWAR D.: Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* Bd. 2 (2008), Nr. 1, S. 9–20
- [43] WALL, TERRY ; LIU, YINGHUI ; SPERO, CHRIS ; ELLIOTT, LIZA ; KHARE, SAMEER ; RATHNAM, RENU ; ZEENATHAL, FARIDA ; MOGHTADERI, BEHDAD ; BUHRE, BART ; U. A.: An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development. In: *Chemical Engineering Research and Design* Bd. 87 (2009), Nr. 8, S. 1003–1016

- [44] WANG, M. ; LAWAL, A. ; STEPHENSON, P. ; SIDDER, J. ; RAMSHAW, C.: Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. In: *Special Issue on Carbon Capture & Storage* Bd. 89 (2011), Nr. 9, S. 1609–1624
- [45] BRAM, M. ; BRANDS, K. ; DEMEUSY, T. ; ZHAO, L. ; MEULENBERG, W.A. ; PAULS, J. ; GÖTTLICHER, G. ; PEINEMANN, K.-V. ; SMART, S. ; U. A.: Testing of nanostructured gas separation membranes in the flue gas of a post-combustion power plant. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* Bd. 5 (2011), Nr. 1, S. 37–48
- [46] KALDIS, S.P. ; SKODRAS, G. ; SAKELLAROPOULOS, G.P.: Energy and capital cost analysis of CO₂ capture in coal IGCC processes via gas separation membranes. In: *Fuel Processing Technology* Bd. 85 (2004), Nr. 5, S. 337–346
- [47] OYAMA, S.T. ; STAGG-WILLIAMS, S.M.: *Inorganic Polymeric and Composite Membranes: Structure, Function and Other Correlations, Membrane Science and Technology* : Elsevier Science, 2011 — ISBN 9780444537294
- [48] SCHMIDT, HELMUT K.: Das Sol-Gel-Verfahren : anorganische Synthesemethoden (2010)
- [49] BRINKER, C.J. ; SCHERER, G.W.: *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing* : Academic Press, 1990 — ISBN 9780121349707
- [50] SCHMIDT, HELMUT: Thin films, the chemical processing up to gelation. In: REISFELD, R. ; JØRGENSEN, C. K. (Hrsg.): *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses, Structure and Bonding*. Bd. 77 : Springer Berlin Heidelberg, 1992 — ISBN 978-3-540-54374-9, S. 119–151
- [51] FOTOU, G.P. ; LIN, Y.S. ; PRATSINIS, S.E.: Hydrothermal stability of pure and modified microporous silica membranes. In: *Journal of Materials Science* Bd. 30 (1995), Nr. 11, S. 2803–2808
- [52] LI, K.: *Ceramic Membranes for Separation and Reaction, Ceramic Membranes for Separation and Reaction* : Wiley, 2007 — ISBN 9780470319468
- [53] HER, RK: The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. In: *New York* (1979)
- [54] RAMAN, N.K. ; BRINKER, C.J.: Organic “template” approach to molecular sieving silica membranes. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 105 (1995), Nr. 3, S. 273–279

- [55] KREBS, FREDERIK C.: Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. In: *Processing and Preparation of Polymer and Organic Solar Cells* Bd. 93 (2009), Nr. 4, S. 394–412
- [56] VOROTILOV, KONSTANTIN ; PETROVSKY, VLADIMIR ; VASILJEV, VLADIMIR: Spin coating process of sol-gel silicate films deposition: Effect of spin speed and processing temperature. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* Bd. 5 (1995), Nr. 3, S. 173–183
- [57] LANDAU, LEVICH ; LEVICH, B: Dragging of a liquid by a moving plate. In: *Acta Physicochim. URSS* Bd. 17 (1942), Nr. 1–2, S. 42–54
- [58] LEENAARS, A.F.M. ; KEIZER, K. ; BURGGRAAF, A.J.: The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores. In: *Journal of Materials Science* Bd. 19 (1984), Nr. 4, S. 1077–1088
- [59] UHLHORN, R.J.R. ; ZASPALIS, V.T. ; KEIZER, K. ; BURGGRAAF, A.J.: Synthesis of ceramic membranes. In: *Journal of Materials Science* Bd. 27 (1992), Nr. 2, S. 538–552
- [60] KETTLE, JOHN ; LAMMINMÄKI, TAINA ; GANE, PATRICK: A review of modified surfaces for high speed inkjet coating. In: *Proceedings of the European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting 2009 Symposium P* Bd. 204 (2010), Nr. 12–13, S. 2103–2109
- [61] WEHL, W ; BADER, G: Nur nicht kleckern (Tintendrucker: Von der Fontäne zur Mikrodüse). In: *Chip* Bd. 8 (1994), S. 104–112
- [62] HAWKES, N. ; HAWKES, P.W.: *ADV ELECTRONICS ELECTRON PHYSICS, Advances in electronics and electron physics* : Elsevier Science, 1985 — ISBN 9780080577319
- [63] WEHL, WOLFGANG: Akustik und Fluidmechanik in Kanälen und Düsen von Tintenschreibwerken (1984)
- [64] HAWKES, N. ; HAWKES, P.W.: *ADV ELECTRONICS ELECTRON PHYSICS, Advances in electronics and electron physics* : Elsevier Science, 1985 — ISBN 9780080577319
- [65] HENCH, LARRY L. ; WEST, JON K.: The sol-gel process. In: *Chemical Reviews* Bd. 90 (1990), Nr. 1, S. 33–72
- [66] SCHERER, GEORGEW.: Sintering of sol-gel films. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* Bd. 8 (1997), Nr. 1-3, S. 353–363
- [67] CHOY, K.L.: Chemical vapour deposition of coatings. In: *Progress in Materials Science*

Bd. 48 (2003), Nr. 2, S. 57–170

[68] LIN, Y.S.: Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective. In: *Separation and Purification Technology* Bd. 25 (2001), Nr. 1–3, S. 39–55

[69] GOPALAKRISHNAN, SURAJ ; YOSHINO, YASUSHI ; NOMURA, MIKIHIRO ; NAIR, BALAGOPAL N. ; NAKAO, SHIN-ICHI: A hybrid processing method for high performance hydrogen-selective silica membranes. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 297 (2007), Nr. 1–2, S. 5–9

[70] TSURU, TOSHINORI ; HINO, TOMOYA ; YOSHIOKA, TOMOHISA ; ASaeda, MASASHI: Permporometry characterization of microporous ceramic membranes. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 186 (2001), Nr. 2, S. 257–265

[71] SKINNER, L.M ; SAMBLES, J.R: The Kelvin equation—a review. In: *Journal of Aerosol Science* Bd. 3 (1972), Nr. 3, S. 199–210

[72] CAO, G.Z. ; MEIJERNIK, J. ; BRINKMAN, H.W. ; BURGGRAAF, A.J.: Permporometry study on the size distribution of active pores in porous ceramic membranes. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 83 (1993), Nr. 2, S. 221–235

[73] TAKEI, T. ; CHIKAZAWA, M. ; KANAZAWA, T.: Validity of the Kelvin equation in estimation of small pore size by nitrogen adsorption. In: *Colloid and Polymer Science* Bd. 275 (1997), Nr. 12, S. 1156–1161

[74] STAUDE, E.: *Membranen und Membranprozesse: Grundlagen und Anwendungen* : Wiley VCH Verlag GmbH, 1992 — ISBN 9783527280414

[75] CHERYAN, MUNIR: *Handbuch Ultrafiltration* : Behr, 1990 — ISBN 3925673873

[76] ARDENNE, MANFRED: Das Elektronen-Rastermikroskop. In: *Zeitschrift für Physik* Bd. 109 (1938), Nr. 9-10, S. 553–572

[77] ECHLIN, P.: *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* : Springer London, Limited, 2009 — ISBN 9780387857312

[78] HECHT, E.: *Optik* : Oldenbourg, 2005 — ISBN 9783486273595

[79] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2.; Experimentalphysik* : Springer London, Limited, 2008 — ISBN 9783540682196

[80] EMIG, G. ; KLEMM, E.: *Technische Chemie: Einführung in die chemische*

Reaktionstechnik, Springer-Lehrbuch : Springer, 2005 — ISBN 9783540234524

[81] BRECK, DW: Zeolite Molecular Sieves Structure Chemistry and Use John Wiley and Sons. In: *Inc., New York, New York* (1974)

[82] MILLER, K.W.: INTERMOLECULAR FORCES. In: *British Journal of Anaesthesia* Bd. 46 (1974), Nr. 3, S. 190–195

[83] AYRAL, ANDRÉ ; JULBE, ANNE ; ROUESSAC, VINCENT ; ROUALDES, STÉPHANIE ; DURAND, JEAN: Microporous Silica Membrane: Basic Principles and Recent Advances. In: REYES MALLADA AND MIGUEL MENÉNDEZ (Hrsg.): *Membrane Science and Technology*. Bd. Volume 13 : Elsevier, 2008 — ISBN 0927-5193, S. 33–79

[84] LU, G.Q. ; DINIZ DA COSTA, J.C. ; DUKE, M. ; GIESSLER, S. ; SOCOLOW, R. ; WILLIAMS, R.H. ; KREUTZ, T.: Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. In: *Journal of Colloid and Interface Science* Bd. 314 (2007), Nr. 2, S. 589–603

[85] DE LANGE, R.S.A. ; HEKKINK, J.H.A. ; KEIZER, K. ; BURGGRAAF, A.J.: Permeation and separation studies on microporous sol-gel modified ceramic membranes. In: *Microporous Materials* Bd. 4 (1995), Nr. 2–3, S. 169–186

[86] MASON, E.A. ; DEL CASTILLO, L.F.: The role of viscous flow in theories of membrane transport. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 23 (1985), Nr. 2, S. 199–220

[87] KERKHOF, PIET J.A.M.: A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model. In: *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* Bd. 64 (1996), Nr. 3, S. 319–343

[88] ZHDANOV, V.M.: Flow and diffusion of gases in capillaries and porous media. In: *Advances in Colloid and Interface Science* Bd. 66 (1996), Nr. 0, S. 1–21

[89] Transport phenomena, R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, John Wiley and Sons, Inc., New York (1960). 780 pages. \$11.50. In: *AIChE Journal* Bd. 7 (1961), Nr. 2, S. 5J–6J

[90] XOMERITAKIS, G. ; TSAI, C.Y. ; JIANG, Y.B. ; BRINKER, C.J.: Tubular ceramic-supported sol-gel silica-based membranes for flue gas carbon dioxide capture and sequestration. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 341 (2009), Nr. 1–2, S. 30–36

[91] BATTERSBY, SCOTT ; TASAKI, TSUTOMU ; SMART, SIMON ; LADEWIG, BRADLEY ; LIU, SHAOMIN ; DUKE, MIKEL C. ; RUDOLPH, VICTOR ; DINIZ DA COSTA, JOÃO C.: Performance of cobalt silica membranes in gas mixture separation. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 329

(2009), Nr. 1–2, S. 91–98

[92] YOSHIDA, KAZUHIRO ; HIRANO, YOSHIO ; FUJII, HIRONORI ; TSURU, TOSHINORI ; ASAEDA, MASASHI: Hydrothermal Stability and Performance of Silica-Zirconia Membranes for Hydrogen Separation in Hydrothermal Conditions. In: *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* Bd. 34 (2001), Nr. 4, S. 523–530

[93] GU, YUNFENG ; HACARLIOGLU, PELIN ; OYAMA, S. TED: Hydrothermally stable silica-alumina composite membranes for hydrogen separation. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 310 (2008), Nr. 1–2, S. 28–37

[94] KREITER, R. ; RIETKERK, M.D.A. ; CASTRICUM, H.L. ; VEEN, H.M. ; TEN ELSHOF, J.E. ; VENDE, J.F.: Evaluation of hybrid silica sols for stable microporous membranes using high-throughput screening. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* Bd. 57 (2011), Nr. 3, S. 245–252

[95] KANEZASHI, MASAKOTO ; YADA, KAZUYA ; YOSHIOKA, TOMOHISA ; TSURU, TOSHINORI: Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size: Preparation and gas permeation characteristics. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 348 (2010), Nr. 1–2, S. 310–318

[96] QI, HONG ; HAN, JING ; XU, NANPING: Effect of calcination temperature on carbon dioxide separation properties of a novel microporous hybrid silica membrane. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 382 (2011), Nr. 1–2, S. 231–237

[97] PERVATECH SALES, RONDWEG 48 7468 MC ENTER THE NETHERLANDS: Technische Daten α -Al₂O₃-Substrate

[98] ATECH INOVATIONS GMBH, AM WIESENBUSCH 26, 45966 GLADBECK: Technische Daten der atech Al₂O₃ – Membranen Typ 1/6 (2013)

[99] LEENAARS, A.F.M ; BURGGRAAF, A.J: The preparation and characterization of alumina membranes with ultrafine pores. 2. The formation of supported membranes. In: *Journal of Colloid and Interface Science* Bd. 105 (1985), Nr. 1, S. 27–40

[100] BENES, NIECK ; NIJMEIJER, ARIAN ; VERWEIJ, HENK: Microporous silica membranes. In: N.K. KANELLOPOULOS (Hrsg.): *Membrane Science and Technology*. Bd. Volume 6 : Elsevier, 2000 — ISBN 0927-5193, S. 335–372

[101] N.N.: Documentation PixDro LP50 Inkjet Printer. PixDro B. V., A-000-00-195, Eindhoven (NL) (2008)

- [102] DOBROWOLNY, SASCHA: *Einsatz des Tintenstrahldruckens für Beschichtungen in der oxidkeramischen Brennstoffzelle* (Nr. Diplomarbeit). Jülich : Forschungszentrum Jülich, 2010
- [103] WEFERS, KARL ; MISRA, CHANAKYA: *Oxides and hydroxides of aluminum*: Alcoa Research Laboratories, 1987
- [104] STIESS, M. ; RIPPERGER, S.: *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1, Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie / Matthias Stiess; Siegfried Ripperger*: Springer, 2008 — ISBN 9783540325512
- [105] WASHBURN, EDWARD W.: The Dynamics of Capillary Flow. In: *Physical Review* Bd. 17 (1921), Nr. 3, S. 273–283
- [106] ABELL, A.B. ; WILLIS, K.L. ; LANGE, D.A.: Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials. In: *Journal of Colloid and Interface Science* Bd. 211 (1999), Nr. 1, S. 39–44
- [107] FULLER, EDWARD N. ; SCHETTLER, PAUL D. ; GIDDINGS, J. CALVIN.: NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS. In: *Industrial & Engineering Chemistry* Bd. 58 (1966), Nr. 5, S. 18–27
- [108] LI, HUI ; XU, HENGYONG ; LI, WENZHAO: Study of n value and α/β palladium hydride phase transition within the ultra-thin palladium composite membrane. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 324 (2008), Nr. 1–2, S. 44–49
- [109] AN, WEIZHU ; SWENSON, PAUL ; GUPTA, ANKITA ; WU, LAN ; KUZNICKI, TETYANA M. ; KUZNICKI, STEVEN M.: Improvement of H₂/CO₂ selectivity of the natural clinoptilolite membranes by cation exchange modification. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 433 (2013), Nr. 0, S. 25–31
- [110] VAN GESTEL, TIM ; VANDECASTEELE, CARLO ; BUEKENHOUDT, ANITA ; DOTREMONT, CHRIS ; LUYTEN, JAN ; LEYSEN, ROGER ; VAN DER BRUGGEN, BART ; MAES, GUIDO: Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 207 (2002), Nr. 1, S. 73–89
- [111] VAN GESTEL, TIM ; SEBOLD, DORIS ; KRUIDHOF, HENK ; BOUWMEESTER, HENNY J.M.: ZrO₂ and TiO₂ membranes for nanofiltration and pervaporation: Part 2. Development of ZrO₂ and TiO₂ toplayers for pervaporation. In: *Journal of Membrane Science* Bd. 318 (2008), Nr. 1–2, S. 413–421

- [112] NIJMEIJER, ARIAN ; KRUIDHOF, HENK ; BREDESEN, RUNE ; VERWEIJ, HENK: Preparation and Properties of Hydrothermally Stable γ -Alumina Membranes. In: *Journal of the American Ceramic Society* Bd. 84 (2001), Nr. 1, S. 136–140
- [113] HA, CHANG-GI ; JUNG, YEON-GIL ; KIM, JAE-WON ; JO, CHANG-YONG ; PAIK, UNGYU: Effect of particle size on gelcasting process and green properties in alumina. In: *Materials Science and Engineering: A* Bd. 337 (2002), Nr. 1–2, S. 212–221
- [114] STEENKAMP, G.C ; NEOMAGUS, H.W.J.P ; KRIEG, H.M ; KEIZER, K: Centrifugal casting of ceramic membrane tubes and the coating with chitosan. In: *Separation and Purification Technology* Bd. 25 (2001), Nr. 1–3, S. 407–413

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1) des Forschungszentrums Jülich im Rahmen meiner Tätigkeit als Doktorand. Ich bedanke mich herzlichst bei allen Kollegen für die sehr lehrreiche und angenehme Zusammenarbeit, sowie für die angenehme Arbeitsatmosphäre am Institut.

Ein besonderes Dankeschön gilt meinem Doktorvater Prof. Detlev Stöver für die herausfordernde Aufgabenstellung und die Betreuung meiner Arbeit. Die Möglichkeit der Nutzung der umfangreichen Ausstattung des Instituts und die großzügige Bereitstellung der Hilfsmittel, trugen entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit bei. Weiterhin möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn PD Martin Bram bedanken. Neben der Übernahme des Zweitreferats, ist hier die exzellente Betreuung meiner Arbeit besonders hervorzuheben. Ohne diese effektive Zusammenarbeit, die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, Hilfestellungen und konstruktive Kritiken, wäre das Gelingen der Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Herrn Prof. Andreas Ostendorf danke ich für den Vorsitz der Prüfungskommission. Ein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Hans Peter Buchkremer für die lehrreichen Diskussionen, dass Interesse an meiner Arbeit und die vielseitige Unterstützung während meiner Zeit am Forschungszentrum.

Die wissenschaftliche und persönliche Zusammenarbeit mit den Kollegen des IEK-1 hat entschieden zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen. In diesem Rahmen möchte ich mich bei Herrn Dr. Wilhelm A. Meulenbergh, Herrn Dr. Stefan Baumann und Herrn Dr. Tim Van Gestel für die fachlichen Diskussionen und Hilfestellungen im Bereich der Membranen bedanken. Zusätzlich danke ich den weiteren Gruppen- und Abteilungsleitern, insbesondere Herrn Dr. Norbert Menzler und Prof. Robert Vaßen für die Möglichkeit, einen Einblick in andere hoch interessante Themenfelder bekommen zu haben.

Ich bedanke mich bei allen Kollegen, die mich bei der Analyse meiner Proben unterstützt haben. Hier gilt ein besondere Dank Frau Dr. Doris Sebold, für die zahlreichen REM-Untersuchungen die ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit sind.

Des Weiteren möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Dr. Corinna Reetz, Herrn Jan Eiberger und Herrn Kai Wilkner für die Zusammenarbeit im Bereich der Gasttrennmembranen in Kraftwerken bedanken. Aus dieser sehr kollegialen und produktiven Zusammenarbeit konnte ich auch über meine Arbeit hinaus, wertvolle Erkenntnisse gewinnen. Herrn Oliver Büchler danke ich für die fachlichen Diskussionen im Bereich der Beschichtungen, sowie für die kollegiale Zusammenarbeit, in dem von ihm geleiteten Labor. Herrn Dr. Jürgen Dornseiffer danke ich recht herzlich für die wissenschaftliche und kollegiale Unterstützung im Rahmen der Arbeiten mit dem Tintenstrahl drucker.

Ich möchte die hervorragende technische Unterstützung hervorheben, ohne die eine wissenschaftliche Auseinandersetzung mit der Thematik nicht möglich gewesen wäre. Hier gilt mein besonderer Dank Herrn Jörn Faul, der mich stets mit viel Geschick und Motivation in allen technischen und handwerklichen Bereichen unterstützt hat. Herrn Kevin Caspers gilt mein herzlicher Dank insbesondere für das Anfertigen der Substrate und die darüber hinausgehende sehr angenehme Zusammenarbeit. Zusätzlich möchte ich mich auch bei Herrn Gerd Mattonet, Herrn Fred Oellers und Herrn Tobias Offermanns bedanken, die in der Werkstatt, meine zum Teil ausgefallenen technischen Ideen, immer sehr präzise umgesetzt haben.

Neben der technischen und wissenschaftlichen Unterstützung will ich mich auch herzlich für die exzellente administrative Hilfe bedanken. Mein Dank gilt hier Herrn Stefan Weitz, Frau Vicky Rostin, Frau Marlene Pionke, Frau Hiltrud Moitroux und Frau Marianne Meyer.

Bezüglich meines Aufenthaltes an der University of Alberta in Edmonton Kanada im Rahmen der Hemlholz Alberta Initiative (H.A.I), bedanke ich mich recht herzlich bei Prof. Steven M. Kuznicki, der diesen Aufenthalt möglich gemacht hat. Während dieses Aufenthaltes hat vor allem die überaus gute Zusammenarbeit mit Frau Dr. An Weizhu zu wertvollen Ergebnissen geführt. Hierfür gebührt ihr besonderer Dank. Darüberhinaus will ich mich bei allen Personen bedanken, die diesen Aufenthalt zu einem wissenschaftlich und persönlichen Höhepunkt meines Lebens gemacht haben.

Mein Dank gilt auch allen weiteren externen Kollegen mit denen ich im Laufe der Arbeit zusammengearbeitet habe. Hier ist besonders die freundliche und produktive Zusammenarbeit im Bereich der Modellierung des Gastransportes mit Herrn Dr. Hui Li vom KIT Karlsruhe zu nennen.

Für die gute vertrauensvolle Zusammenarbeit bedanke ich mich herzlich bei Herrn Ghulam Mustafa und Herrn Omar Zarro, die beide Ihre Masterarbeiten unter meiner Betreuung angefertigt haben. Die Zusammenarbeit hat mir immer sehr viel Spaß gemacht und neben den wissenschaftlichen Aspekten, bot sie mir die Möglichkeit neue Erfahrungen im sozialen und interkulturellen Bereich zu sammeln.

Meinen Kollegen Herrn Dr. Felix Hauler, Frau Dr. Katharina Brands, Herrn Dr. Falk Schulze-Küppers, Herrn Dr. Ye-Xing, Herrn Dr. Wolfgang Schafbauer, Frau Dr. Janka Seeger, Herrn Martin Wolf, Frau Dr. Linnan Du, Dr. Mariya Ivanova, Dr. Ophelia Jarligo, Frau Desiree van Holt, Herrn Wendelin Deibert, Herrn Patrick Niehoff, Frau Roxana Pohl, Frau Marie Theres Gerhards, Herrn Mark Kappertz, Herrn Stefan Heinz, Herrn Frank Vondahlen, Herrn Marian Kampel, Herrn Volker Bader, Herrn Dr. Robert Mücke, Frau Sigird Schwartz-Lückge und Herrn Adam Kot die mich während meiner Zeit am IEK-1 begleitet haben, möchte ich für die fachlichen und privaten Diskussionen, diverse Hilfestellungen und das stets gute Arbeitsklima danken.

Meinen Kollegen Dr. Andreas Hospach Dr. Martin Bitzer, Dr. Sebastian Vieweger und Jan Eiberger möchte ich zusätzlich für die freundschaftliche Verbundenheit danken, die mir stets

eine große Stütze während der vergangenen Zeit war.

Allen Kollegen, die in der Danksagung unbeabsichtigt vergessen wurden sei ebenfalls gedankt.

Meinen Freunden und Verwandten möchte ich herzlich für den Zuspruch und den Rückhalt danken. Besonderer Dank gilt Tanja Bauer für die Tatkräftige Unterstützung bei der Rechtschreibkorrektur der Arbeit und die moralische Unterstützung während der Schreib- und Prüfungsphase.

Meiner Familie möchte ich ganz besonders herzlich Danken. Ohne die uneingeschränkte moralische Unterstützung, Bestärkung und den Beistand während meines gesamten Lebens wäre das Anfertigen dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Band / Volume 183

High-rate growth of hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon for thin-film silicon solar cells using dynamic very-high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition

T. Zimmermann (2013), x, 126 pp

ISBN: 978-3-89336-892-1

Band / Volume 184

IEK-3 Report 2013. Durable Electrochemical Process Engineering

(2013), ca. 180 pp

ISBN: 978-3-89336-893-8

Band / Volume 185

Light Trapping with Plasmonic Back Contacts in Thin-Film Silicon Solar Cells

U. W. Paetzold (2013), X, 175 pp

ISBN: 978-3-89336-895-2

Band / Volume 186

Plant-plant interactions, biodiversity & assembly in grasslands and their relevance to restoration

V. M. Temperton (2013), ca 420 pp

ISBN: 978-3-89336-896-9

Band / Volume 187

Ab initio investigation of ground-states and ionic motion in particular in zirconia-based solid-oxide electrolytes

J. A. Hirschfeld (2013), v, 144 pp

ISBN: 978-3-89336-897-6

Band / Volume 188

Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen

J. Seeger (2013), V, 130 pp

ISBN: 978-3-89336-903-4

Band / Volume 189

Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen (MSC-SOFC) mit einem Sol-Gel-Elektrolyten

S. D. Vieweger (2013), xviii, 176 pp

ISBN: 978-3-89336-904-1

Band / Volume 190

**Mobile Brenngaserzeugungssysteme
mit Mitteldestillaten für Hochtemperatur-PEFC**

C. Wiethage (2013), iii, 179 pp

ISBN: 978-3-89336-905-8

Band / Volume 191

**Verbundvorhaben Öko-effiziente Flugzeugsysteme für die nächste
Generation (EFFESYS) - Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur,
Komponenten und System (BRINKS) – Schlussbericht**

J. Pasel, R.C. Samsun, H. Janßen, W. Lehnert, R. Peters, D. Stolten

(2013), xii, 152 pp

ISBN: 978-3-89336-908-9

Band / Volume 192

**Analyse des Betriebsverhaltens von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-
Brennstoffzellen**

L. Lücke (2013), 156 pp

ISBN: 978-3-89336-909-6

Band / Volume 193

**Full-waveform inversion of crosshole GPR data for hydrogeological
applications**

A. Klotzsche (2013), X, 164 pp

ISBN: 978-3-89336-915-7

Band / Volume 194

**Long Term Stability and Permeability of Mixed Ion
Conducting Membranes under Oxyfuel Conditions**

X. Li (2013), III, 143 pp

ISBN: 978-3-89336-916-4

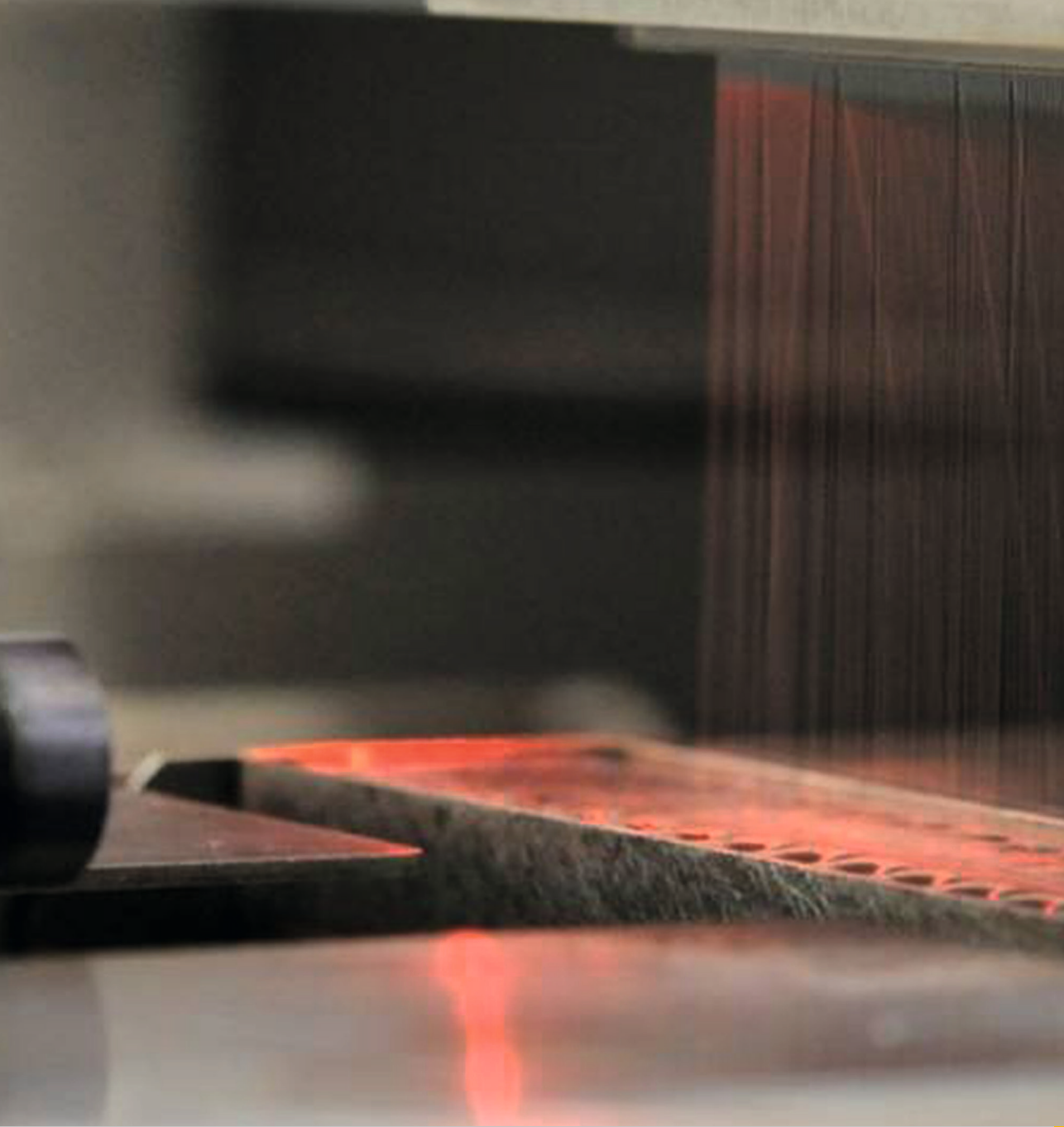
Band / Volume 195

**Innovative Beschichtungs- und Charakterisierungsmethoden
für die nasschemische Herstellung von asymmetrischen
Gastrennmembranen auf Basis von SiO₂**

J. Hoffmann (2013), V, 152 pp

ISBN: 978-3-89336-917-1

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zbw1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 195
ISBN 978-3-89336-917-1

